

**Πολυτεχνείο Κρήτης**  
**Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος**



## **Διπλωματική Εργασία**

**« Μελέτη κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου  
Roundup σε αγροτικές καλλιέργειες »**

**Φουντούλη Θεοδοσία**

**Εξεταστική Επιτροπή :**  
**Νικολαΐδης Νικόλαος (Επιβλέπων)**  
**Ψυλλάκη Ελευθερία (Επιβλέπουσα)**  
**Καλογεράκης Νικόλαος**

**Οκτώβρης 2005**  
**Χανιά**

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Νικολαΐδη Νικόλαο για την πολύτιμη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κα. Ψυλλάκη Ελευθερία και τον κ. Καλογεράκη Νικόλαο για τη βοήθεια στο εργαστηριακό κομμάτι της διπλωματικής αυτής καθώς και τις Τζωράκη Ράνια, Τυροβολά Κωνσταντίνα και Περουλάκη Ελπίδα για τη χρήσιμη βοήθεια και συνεργασία.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη σύγχρονη γεωργία με τις σημερινές συνθήκες είναι αναγκαία για την αγροτική παραγωγή. Ωστόσο, τα θεαματικά αποτελέσματα ως προς την αύξηση της απόδοσης των καλλιεργειών και τον έλεγχο των φυτοπαρασίτων οδήγησαν στην καθολική σχεδόν χρήση των αγροχημικών στην καθημερινή γεωργική πρακτική, με αποτέλεσμα την εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων από την αλόγιστη χρήση των αγροχημικών στα ίδια τα φυτά και στα προϊόντα τους, στο έδαφος, στα νερά, στον άνθρωπο και στο περιβάλλον γενικότερα.

Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα γεωργικά φάρμακα αποτελεί το ζιζανιοκτόνο Roundup, το οποίο παρουσιάστηκε το 1974 από την εταιρία Monsanto και περιέχει τη δραστική ουσία glyphosate. Το Roundup αποτελεί ένα μη επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο, το οποίο δρα στα περισσότερα είδη φυτών και χρησιμοποιείται κυρίως για την μεταφυτρωτική καταπολέμηση ετήσιων και πολυετών ζιζανίων.

Μετά την εφαρμογή, μια ποσότητα από το ζιζανιοκτόνο ενδέχεται να παραμείνει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, γι' αυτό και είναι σημαντική η γνώση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του και κυρίως της συμπεριφοράς και της «τύχης» του στο έδαφος. Το glyphosate δεσμεύεται ισχυρά στα περισσότερα εδάφη και στα αργιλικά ορυκτά μέσω της διεργασίας της προσρόφησης. Η εφαρμογή του Roundup σαν ζιζανιοκτόνο είναι δυνατό να ευθύνεται και για την παρουσία glyphosate στο πόσιμο νερό. Σύμφωνα με τα όρια ποιότητας νερού της EPA των Η.Π.Α. τα 0,7 mg/L θεωρείται το μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να παρατηρηθεί στο πόσιμο νερό και στο οποίο δεν αναμένεται αντίκτυπο στην υγεία των καταναλωτών. Σημαντικές επιδράσεις έχουν διαπιστωθεί από την έκθεση του ανθρώπου στο ζιζανιοκτόνο, με πιο συχνά τα συμπτώματα ερεθισμού των ματιών και του δέρματος, όμως υπάρχουν ενδείξεις και για δυσμενέστερες επιδράσεις για την υγεία του ανθρώπου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η κινητικότητα του Roundup σε αγροτικές καλλιέργειες στην περιοχή Στύλος του Δήμου Αρμένων στο Ν.Χανίων. Αρχικά προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του glyphosate στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από τις καλλιέργειες και διαπιστώθηκαν

αρκετά υψηλές τιμές του ζιζανιοκτόνου. Στη συνέχεια ακολούθησε μελέτη της διεργασίας της εκρόφησης από το έδαφος. Παρατηρήθηκε ότι το σύστημα έρχεται σε συνθήκες ισορροπίας σε μικρό χρονικό διάστημα, σε έξι ή και λιγότερο ώρες και από το πείραμα ισορροπίας διαπιστώθηκε σε μεγαλύτερες τιμές του pH, η εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο ποσοστό. Σύμφωνα με τις τιμές του  $K_d$ , που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα (200 L/kg) το glyphosate παρουσιάζεται ελαφρώς κινούμενο και συνεπώς είναι μειωμένος ο κίνδυνος ρύπανσης των υδατικών πόρων. Ωστόσο σύμφωνα με το μοντέλο που αναπτύξαμε και περιγράφει την μεταφορά της ουσίας στο έδαφος, σε συνθήκες συνεχούς εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου ο κίνδυνος έκπλυσης προς τα υπόγεια νερά θεωρείται πιθανός. Κρίνεται επομένως απαραίτητο να εφαρμοστεί ένα ολοκληρωμένο σχέδιο διαχείρισης φυτοπροστασίας κατά τρόπο που να εξασφαλίζει την ορθολογική χρήση των ζιζανιοκτόνων και γενικότερα αγροχημικών, την παραγωγή υγιών καλλιεργειών και υψηλής ποιότητας προϊόντων, να προστατεύει την υγεία των παραγωγών από τη χρήση των αγροχημικών, να διατηρεί και ενισχύει τη γονιμότητα του εδάφους και δίνει έμφαση στην προστασία του περιβάλλοντος.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....</b>	<b>- 7 -</b>
-------------------------	--------------

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>- 7 -</b>
-----------------------	--------------

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....</b>	<b>- 13 -</b>
-------------------------	---------------

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....</b>	<b>- 13 -</b>
2.1 ΓΕΝΙΚΑ .....	- 13 -
2.2 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ROUNDUP .....	- 16 -
2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ .....	- 21 -
2.4 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ .....	- 23 -
2.5 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ .....	- 25 -
2.5.1 Μεταφορά στην ατμόσφαιρα .....	- 26 -
2.5.2 Μεταφορά στο νερό .....	- 28 -
2.5.3 Μεταφορά στο έδαφος .....	- 29 -
2.5.3.1 Απορρόφηση στο έδαφος .....	- 29 -
2.5.3.2 Κινητικότητα στο έδαφος .....	- 31 -
2.5.3.3 Διάσπορά από το έδαφος στο πεδίο .....	- 32 -
2.5.3.4 Απορρόφηση από τα φυτά .....	- 33 -
2.5.4 Αποικοδόμηση .....	- 34 -
2.5.4.1 Υδρολυτική διάσπαση .....	- 34 -
2.5.4.2 Φωτοχημική αποικοδόμηση .....	- 34 -
2.5.4.3 Βιοαποικοδόμηση .....	- 35 -
2.5.5 Βιοσυσσώρευση και Οικοτοξικολογία .....	- 38 -
2.6 ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ .....	- 42 -
2.7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ .....	- 44 -
2.7.1 Τοξικότητα .....	- 44 -
2.7.1.1 Οξεία τοξικότητα .....	- 44 -
2.7.1.2 Χρόνια τοξικότητα .....	- 45 -
2.7.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία .....	- 47 -
2.7.2.1 Οξεία τοξικότητα .....	- 48 -
2.7.2.2 Χρόνια τοξικότητα .....	- 50 -

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....</b>	<b>- 55 -</b>
-------------------------	---------------

<b>ΧΗΜΕΙΑ ΕΔΑΦΟΥΣ .....</b>	<b>- 55 -</b>
3.1 ΈΔΑΦΟΣ- ΓΕΝΙΚΑ .....	- 55 -
3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ .....	- 57 -
3.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ/ΕΚΡΟΦΗΣΗ .....	- 58 -
3.4 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ, $K_d$ .....	- 59 -
3.4 ΜΕΛΕΤΕΣ .....	- 60 -
3.4.1 Εκχύλιση .....	- 60 -
3.4.2 Προσρόφηση .....	- 61 -
3.4.3 Εκρόφηση .....	- 62 -

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ..... - 65 -**

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>- 65 -</b>
4.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	- 65 -
4.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ .....	- 67 -
4.3 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	- 67 -
4.3.1 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών εδάφους .....	- 68 -
4.3.1.1 Υγρασία .....	- 68 -
4.3.1.2 pH .....	- 70 -
4.3.1.3 Πυκνότητα-Πορώδες .....	- 73 -
4.3.1.4 Κοκκομετρική ανάλυση .....	- 76 -
4.3.1.5 Προσδιορισμός C, H, N .....	- 77 -
4.3.2 Τρόποι μέτρησης-Όργανα .....	- 78 -
4.3.3 Τίτλοδοτηση .....	- 81 -
4.3.4 Βαθμονόμηση οργάνων (Quality Assurance/Quality Control) .....	- 81 -
4.3.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Roundup με εκχύλιση (extraction) .....	- 82 -
4.3.6 Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης (Leaching) Τύπου Batch .....	- 82 -
4.3.7 Πείραμα Ισορροπίας (Equilibrium) Εκρόφησης .....	- 84 -
4.3.8 Δειγματοληψία νερού .....	- 84 -

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ..... - 86 -**

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>- 86 -</b>
5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ .....	- 86 -
5.1.1 Υγρασία .....	- 86 -
5.1.2 pH .....	- 86 -
5.1.3 Πυκνότητα-Πορώδες .....	- 87 -
5.1.4 Κοκκομετρική ανάλυση .....	- 88 -
5.1.5 CHN .....	- 89 -
5.2 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ .....	- 89 -
5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ROUNDUP ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ (EXTRACTION) .....	- 90 -
5.4 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (LEACHING) ΤΥΠΟΥ BATCH .....	- 91 -
5.5 ΠΕΙΡΑΜΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ (EQUILIBRIUM) ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ .....	- 94 -
5.6 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΝΕΡΟΥ .....	- 95 -
5.7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ, K <sub>D</sub> .....	- 96 -

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ..... - 98 -**

<b>ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ .....</b>	<b>- 98 -</b>
6.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	- 98 -
6.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	- 100 -
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	- 102 -

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ..... - 104 -**

### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ..... - 104 -**

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α ..... - 107 -**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ..... - 107 -**

<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β .....</b>	<b>- 116 -</b>
--------------------------	----------------

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ .....</b>	<b>- 116 -</b>
------------------------------------	----------------

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>- 118 -</b>
--------------------------	----------------

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Το έδαφος αποτελεί το ανώτερο στρώμα του φλοιού της γης. Αποτελεί ένα ζωντανό περιβάλλον με τη δική του δυναμική ισορροπία και επηρεάζεται από την επαφή του με τον αέρα και το νερό. Στο έδαφος υπάρχει και αναπτύσσεται έντονη δραστηριότητα, ζωική και φυτική. Η διατήρησή του σε καλή κατάσταση, αποτελεί ουσιώδη παράγοντα για τη συντήρηση της ζωής.

Το έδαφος ρυπαίνεται από την απόθεση και διασπορά σε αυτό διαφόρων στερεών, υγρών ή και αέριων ρυπαντών, οι οποίοι συσσωρευόμενοι στο έδαφος επιδρούν στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες, γεγονός που έχει σαν συνέπεια τη διάβρωση του και την οριστική ακαταλληλότητά του για την ανάπτυξη των φυτών.

Μια ειδική κατηγορία ρυπαντών με σημαντικές επιπτώσεις για το αγροοικοσύστημα ειδικότερα αλλά και για το περιβάλλον γενικότερα και την υγεία του ανθρώπου είναι τα αγροχημικά. Στον όρο αγροχημικά περιλαμβάνουμε το σύνολο των χημικών σκευασμάτων που χρησιμοποιεί ο καλλιεργητής στην καθημερινή γεωργική πρακτική, όπως εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, λιπάσματα και βελτιωτικά εδάφους. Σύμφωνα με το νόμο Ν.2538/97 που τροποποιεί τη κείμενη νομοθεσία (Ν.721/77) για τα γεωργικά και τα κτηνιατρικά φάρμακα, αντικαθίσταται ο όρος «γεωργικά φάρμακα» με τον όρο «φυτοπροστατευτικά προϊόντα» (Plant Protective Products) για τις παραπάνω κατηγορίες αγροχημικών (πλην λιπασμάτων και βελτιωτικών του εδάφους), ορίζονται ως εξής :

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται :

- να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους
- να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών
- να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα

- να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά
- να καταστρέφουν μέρη των φυτών, να επιβραδύνουν ή να εμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη φυτών (Πολυράκης, 2003).

Οι ωφέλειες για την παραγωγή φυτικών και ζωικών προϊόντων καθώς και για την υγεία του ανθρώπου σήμερα από την ορθολογική χρήση των γεωργικών φαρμάκων είναι αδιαμφισβήτητες. Προβλήματα όμως παρουσιάζονται για το περιβάλλον και τον άνθρωπο σε όλα τα στάδια διακίνησης των γεωργικών φαρμάκων, από την ώρα παρασκευής της πρώτης ύλης αυτών μέχρι την κατανάλωση των γεωργικών προϊόντων, αν δεν τηρούνται κάποιοι κανόνες ασφαλούς παρασκευής, διακίνησης και χρησιμοποίησης των γεωργικών φαρμάκων. Όταν ένα γεωργικό φάρμακο χρησιμοποιείται «ιδανικά», σημαίνει ότι η απαιτούμενη ποσότητα δραστικής ουσίας εφαρμόζεται χωρίς να παρασυρθεί, ακριβώς στον προκαθορισμένο στόχο, εμμένει στο στόχο διατηρώντας την προκαθορισμένη της συγκέντρωση και για την προκαθορισμένη χρονική διάρκεια και κατόπιν αποικοδομείται εντελώς, παράγοντας προϊόντα αβλαβή για τον άνθρωπο και για τους άλλους οργανισμούς. Δυστυχώς, εδώ και πολλά έτη έχει διαπιστωθεί ότι η πραγματική χρησιμοποίηση των γεωργικών φαρμάκων απέχει πολύ από την ιδανική, με αποτέλεσμα την ρύπανση των υπογείων υδάτων και τη σοβαρή ανησυχία για τις επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων που χρησιμοποιούν το νερό ως πόσιμο (Τσιούρης, 2001).

Τα αγροχημικά, λόγω της χημικής δομής τους, του τρόπου δράσης τους, αλλά κυρίως λόγω του τρόπου χρησιμοποίησης και εφαρμογής τους από τον καλλιεργητή αποτελούν σοβαρές (ανθρωπογενείς) πηγές ρύπανσης. Μετά την εφαρμογή τους, υφίστανται μια σειρά διαδικασιών χημικών, φυσικών και βιολογικών (υδρόλυση, οξειδωση, διάσπαση, μεταφορά, εξάτμιση, εξάχνωση κλπ.) και αρχίζουν να ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, το έδαφος, τα νερά, να διαταράσσουν την οικολογική ισορροπία των οικοσυστημάτων και να εμφανίζουν κάποια από αυτά επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα αλλά και στον ανθρώπινο οργανισμό. Ενώ στην πράξη χρησιμοποιούνται ως ένα παροδικό μέσο που να ανταποκρίνεται στις ανάγκες ενός δεδομένου τόπου, χρόνου και αιτίου, στην πραγματικότητα η δράση τους επεκτείνεται και πέρα του χρόνου χρησιμοποίησης τους, λόγω βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης,

και σε τόπους πιο μακρινούς από εκείνους στον οποίο εφαρμόσθηκαν (Πολυράκης, 2003).

Οι σημαντικότεροι τρόποι απομάκρυνσης γεωργικών φαρμάκων από τον τόπο εφαρμογής τους θεωρούνται: η έκπλυση (leaching) προς τα αβαθή και βαθιά υπόγεια νερά, η απορροή (runoff) με ταυτόχρονη διάβρωση εδαφών, προς τα επιφανειακά νερά, η μεταφορά ψεκαστικού υγρού κατά τον ψεκασμό σε μεγάλες αποστάσεις (drift) και η εξάτμιση γεωργικών φαρμάκων από τις ψεκασμένες επιφάνειες, μεταφορά τους στην ατμόσφαιρα και επαναφορά στη γη με τις κατακρημνίσεις (βροχή, χιόνι).

Μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο κυρίως, οι διάφορες πολιτικές επιλογές αλλά και η ανάγκη της αύξησης της παραγωγής για την ικανοποίηση των απαιτήσεων της εποχής, οδήγησαν στην καθολική σχεδόν χρήση των αγροχημικών στην καθημερινή γεωργική πρακτική. Η πρώτη περίοδος εφαρμογής τους χαρακτηρίζεται από καθολικό ενθουσιασμό καθώς τα πρώτα αποτελέσματα ήταν θεαματικά ως προς την αύξηση της απόδοσης των καλλιεργειών και τον έλεγχο των φυτοπαρασίτων, για να ακολουθήσει μια περίοδος σκεπτικισμού και περισυλλογής που συνεχίζεται μέχρι σήμερα, καθώς άρχισαν να διαπιστώνονται οι δυσμενείς επιδράσεις από την αλόγιστη χρήση των αγροχημικών στα ίδια τα φυτά και στα προϊόντα τους, στο έδαφος, στα νερά, στον άνθρωπο και στο περιβάλλον γενικότερα.

Μερικές από τις δυσμενείς επιδράσεις των αγροχημικών σχετίζονται με την ανάπτυξη ανθεκτικότητας σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα των φυτοπαρασίτων γενικά, τη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών, τη διάβρωση ή τη νέκρωση του εδάφους, την εξασθένιση των αμυντικών μηχανισμών των φυτών, την ανατροπή της οικολογικής ισορροπίας στη φύση, τη βιομεταφορά υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων που μέσα από τις τροφικές αλυσίδες οδηγεί στη συσσώρευσή τους στους ανώτερους οργανισμούς. Έχει διαπιστωθεί ότι δύσκολα ανευρίσκονται τρόφιμα χωρίς ανιχνεύσιμα υπολείμματα αγροχημικών, ενώ υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων έχουν ανιχνευτεί στους γήινους πόλους, στον αέρα αστικών κέντρων αλλά και στο μητρικό γάλα σε συγκεντρώσεις ανώτερες των επιτρεπτών ορίων. Σύμφωνα με στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, περίπου 1.000.000 δηλητηριάσεις συμβαίνουν κάθε

χρόνο, από τις οποίες περίπου οι 20.000 καταλήγουν σε θάνατο (Πολυράκης, 2003).

Την ίδια στιγμή, για την παραγωγή φυτοφαρμάκων παγκοσμίως δαπανώνται 37 δισεκατομμύρια δολάρια ενώ για τις τοξικολογικές μελέτες 7 έως 11 εκατομμύρια. Οι τοξικολογικές μελέτες ολοκληρώνονται μόνο για ένα 10% των δραστικών ουσιών που μπαίνουν στην κυκλοφορία ετησίως, ενώ για το 38% των ουσιών δεν πραγματοποιείται καμία τοξικολογική ανάλυση σύμφωνα με την έκθεση του Environmental Protection Agency (EPA) των Ηνωμένων Πολιτειών. Κάθε χρόνο παρασκευάζονται 890 νέες ουσίες και 30.000 εμπορικά σκευάσματα και σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, η Ευρώπη κατέχει τη δεύτερη θέση στις πωλήσεις γεωργικών φαρμάκων με τζίρο 585 εκατομμύρια ευρώ ετησίως (Ελευθεροτυπία, 17/6/2005).

Η διαφύλαξη του εδάφους και γενικότερα του περιβάλλοντος από τη γεωργική δραστηριότητα είναι πρώτης προτεραιότητας ενέργεια για τη διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας, αν λάβουμε υπόψη μας το γεγονός ότι η γεωργική καλλιέργεια καταλαμβάνει μεγάλο μέρος της έκτασης μιας χώρας και ότι από αυτήν προέρχονται τα τρόφιμα της ανθρωπότητας. Χάρης στην ανάπτυξη της γεωργίας κατά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα η κατά κεφαλή παραγωγή τροφής έχει αυξηθεί παρά τη θεαματική αύξηση του πληθυσμού. Οι ρυθμοί αύξησης της παραγωγής εντούτοις διαφέρουν από ήπειρο σε ήπειρο και από χώρα σε χώρα. Από τη δεκαετία του 40 έως τη δεκαετία του 90, η αγροτική παραγωγή στις Η.Π.Α. τριπλασιάστηκε λόγω της εντατικοποίησης της γεωργίας, παρά το γεγονός ότι η έκταση των καλλιεργούμενων περιοχών μειώθηκε κατά το ένα πέμπτο. Την ίδια περίοδο μειώθηκε η ολική και η κατά κεφαλή αγροτική παραγωγή στην Αφρική και την Κεντρική Αμερική. Οι αναπτυσσόμενες χώρες παρείχαν μόνο το 30% της παγκόσμιας ζήτησης για τροφή παρόλο που στέγαζαν πάνω από το μισό πληθυσμό της γης και η γεωργία συνεισέφερε στο εθνικό τους εισόδημα κατά ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 70%.

Στην Ελλάδα, η γεωργία ασκείται στο 30% και η κτηνοτροφία στο 65% της συνολικής έκτασης της χώρας. Η συνολικά δηλαδή καλλιεργούμενη έκταση είναι μικρή σε σχέση με τις υπόλοιπες χώρες της Ευρώπης. Στη γεωργική δραστηριότητα και κυρίως στην άρδευση καταναλώνεται περισσότερο από το 80% των χρησιμοποιούμενων υδατικών πόρων, γεγονός

που συνεπάγεται ότι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη γεωργική δραστηριότητα εντοπίζονται κυρίως στο έδαφος και στα νερά (Κιζλάρη, 2004).

Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα ανά τον κόσμο αποτελεί το Roundup που περιέχει τη δραστική ουσία glyphosate και παρουσιάστηκε το 1974 από την εταιρία Μονσάντο. Το Roundup είναι μη επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο, το οποίο δρα στα περισσότερα είδη φυτών (Μονσάντο, 2002). Χρησιμοποιείται κυρίως για την μεταφυτρωτική καταπολέμηση ετήσιων και πολυετών (αγρωστωδών και πλατύφυλλων) και υδροχαρών ζιζανίων. Μετά την εφαρμογή, μια ποσότητα από το ζιζανιοκτόνο ενδέχεται να παραμείνει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γι' αυτό και είναι σημαντική η γνώση της τοξικότητας και της σταθερότητας των χημικών αυτών ουσιών στο έδαφος. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, ενδέχεται να προκαλέσει ποικίλλες δυσλειτουργίες στην ανθρώπινη υγεία.

Η Μονσάντο αποτελεί την τρίτη σε μέγεθος χημική βιομηχανία των Η.Π.Α. Το 1995 δήλωσε καθαρά έσοδα 739 εκατ. δολάρια και από αυτά το 46% ανήκει στον αγροτικό τομέα. Από τα τέλη της δεκαετίας του '70 η εταιρεία έχει δαπανήσει σχεδόν δύο δις δολάρια στην έρευνα και στην ανάπτυξη της γενετικής μηχανικής. Αξίζει να αναφερθεί ότι το 1997, μετά από 5 χρόνια αγωγές, η Μονσάντο υποχρεώθηκε να αποσύρει τις διαφημίσεις που υποστήριζαν ότι το ζιζανιοκτόνο Roundup είναι «βιοδιασπώμενο» και «φιλικό προς το περιβάλλον» (Ελευθεροτυπία, 31/1/1999).

Το glyphosate λόγω της μη επιλεκτικής χρήσης του σχετίζεται άμεσα με την καλλιέργεια γενετικά τροποποιημένων προϊόντων. Τα περισσότερα καλλιεργήσιμα μεταλλαγμένα φυτά με ανθεκτικότητα στα ζιζανιοκτόνα έχουν σχεδιαστεί με εξαιρετική αντοχή στη δραστική ουσία glyphosate, με αρκετά υψηλές δοσολογίες. Συνεπώς η τεχνολογία αυτή δεν μειώνει καθόλου τη χρήση ζιζανιοκτόνων όπως συχνά αναφέρεται.

Πριν εγκριθεί επίσημα ένα φυτοπροστατευτικό προϊόν για χρήση, κρίνεται απαραίτητο να διεξαχθούν ακριβείς μελέτες για να προσδιορίσουν την κινητικότητα του και την περιβαλλοντική του τύχη. Η κινητικότητα στο έδαφος επηρεάζεται ισχυρά από τη χημική δομή, τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τη διαλυτότητα στο νερό, την πολικότητα και την πτητικότητα, που είναι χαρακτηριστικές του κάθε συστατικού (Barcelo and Hennion, 1997). Ο τύπος του

εδάφους και κυρίως το pH του σχετίζονται σημαντικά με την κινητικότητα του ζιζανιοκτόνου Roundup.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εκτίμηση πιθανών επιπτώσεων λόγω της εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου Roundup, μέσω της μελέτης της κινητικότητας του στο έδαφος σε αγροτικές καλλιέργειες και πιο συγκεκριμένα μέσω της διαδικασίας της εκρόφησης από το εδαφικό υλικό. Η διεργασία της εκρόφησης στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί σε δείγματα εδάφους από αγροτικές καλλιέργειες, τα οποία ελήφθησαν από την περιοχή του Στύλου στο Δήμο Αρμένων του Νομού Χανίων.

## Κεφάλαιο 2

### Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

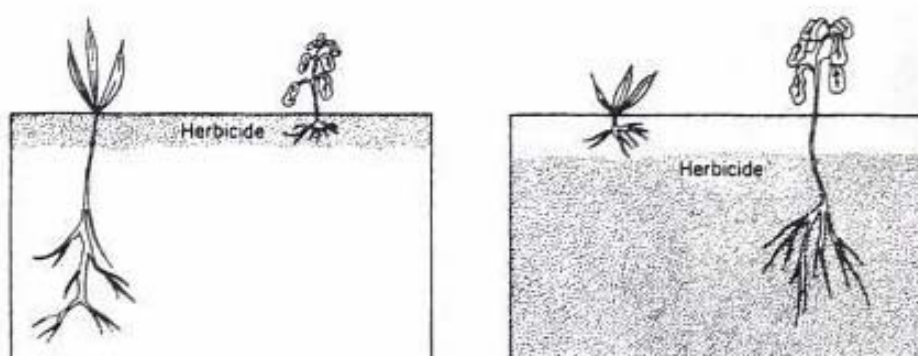
#### 2.1 Γενικά

Ζιζάνια (weeds) στη φυτοπροστασία ονομάζουμε τα ανεπιθύμητα φυτά που φυτρώνουν ανάμεσα στα φυτά μιας καλλιέργειας. Από γεωργικής άποψης ζιζάνιο είναι κάθε φυτό που φυτρώνει «εκεί που δεν το σπέρνουν», ανεξάρτητα αν αυτό είναι άγριο ή καλλιεργούμενο. Τα ζιζάνια είναι δυνατό να προκαλέσουν μεγάλη ζημιά σε μια καλλιέργεια, μειώνοντας σημαντικά την παραγωγικότητα της καλλιέργειας καθώς ανταγωνίζονται τα καλλιεργούμενα φυτά και μειώνουν την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Για το λόγο αυτό η καταστροφή των ζιζανίων στους καλλιεργούμενους αγρούς θεωρείται μια εργασία επιβεβλημένη. Τον κυριότερο τρόπο αντιμετώπισης και καταστροφής των ζιζανίων αποτελεί η χρήση ζιζανιοκτόνων (Πολυράκης, 2003).

Τα ζιζανιοκτόνα είναι η μεγαλύτερη κατηγορία των αγροχημικών αποτελώντας για παράδειγμα στις Η.Π.Α. τα 2/3 περίπου του συνόλου των χρησιμοποιούμενων αγροχημικών. Τα ζιζανιοκτόνα, οι χημικές δηλαδή ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση ζιζανίων, διακρίνονται με βάση το εύρος φάσματος των φυτών που καταπολεμούν σε εκλεκτικά και καθολικά. Εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα για μια καλλιέργεια είναι εκείνα που ενώ καταπολεμούν ένα ή περισσότερα ζιζάνια της καλλιέργειας, δεν προξενούν ζημιά στην καλλιέργεια. Αντίθετα, καθολικά ζιζανιοκτόνα είναι εκείνα που είναι εξίσου φυτοτοξικά για τα ζιζάνια και τα καλλιεργούμενα φυτά. Η εκλεκτικότητα πολλές φορές είναι σχετική και συνδέεται με τον τρόπο και το χρόνο εφαρμογής. Σε ελάχιστες μόνο περιπτώσεις υπάρχει απόλυτη εκλεκτικότητα στην καλλιέργεια.

Ανάλογα με τον τρόπο πρόσληψης και μετακίνησης στα φυτά, τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε επαφής, διασυστηματικά και εδάφους. Τα

ζιζανιοκτόνα επαφής εφαρμόζονται στη φυλλική επιφάνεια και νεκρώνουν μόνο τα μέρη του φυτού με τα οποία έρχονται σε επαφή, ενώ τα διασυστηματικά εφαρμοζόμενα στο φύλλωμα απορροφούνται από αυτό, μετακινούνται προς τα κάτω και νεκρώνουν ή περιορίζουν την ανάπτυξη των αψέκαστων μερών των φυτών. Τα ζιζανιοκτόνα εδάφους εφαρμόζονται στο έδαφος και ανάλογα με τη δόση, εμποδίζουν ή περιορίζουν τη βλάστηση των ζιζανίων για μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων που εφαρμόζονται στο φύλλωμα (επαφής και διασυστηματικά) επηρεάζεται συνήθως από το στάδιο ανάπτυξης των ζιζανίων, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Η αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων εδάφους εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, τη θερμοκρασία και την υγρασία του. (Πολυράκης,2003)



Εικόνα 2.1 : Εκλεκτικότητα των ζιζανιοκτόνων (Πηγή: Weed Science,2002)

Αριστερά: ζιζανιοκτόνο που παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους μπορεί να καταστρέψει τα ζιζάνια με μικρή ρίζα και να μην καταστρέψει το βαθύρριζο φυτό  
Δεξιά: ζιζανιοκτόνο που μεταφέρεται σε βαθύτερα σημεία του εδάφους μπορεί να καταστρέψει τα βαθύρριζα ζιζάνια και να μην καταστρέψει τα φυτά με μικρή ρίζα

Η χρονική διάρκεια που παραμένει δραστικό ένα ζιζανιοκτόνο στο έδαφος (υπολειμματική δράση) έχει μεγάλη σημασία γιατί σχετίζεται άμεσα με τη διάρκεια της καταπολέμησης των ζιζανίων και με πιθανές ζημιές σε επόμενες ευαίσθητες καλλιέργειες. Η υπολειμματική δράση ενός ζιζανιοκτόνου

καθορίζεται από την αρχική δόση και την ταχύτητα απομάκρυνσής του από το έδαφος. Η απομάκρυνσή του από το έδαφος γίνεται είτε διαμέσου της φυσικής οδού (εξάτμιση, έκπλυση στα βαθύτερα στρώματα, απορρόφηση από τις ρίζες, προσρόφηση), είτε διαμέσου της μικροβιακής ή χημικής οδού (μικροβιακή, χημική και φωτοχημική διάσπαση).

Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα προσροφούνται στα κολλοειδή της αργίλου και του εδάφους με αποτέλεσμα μέρος της δόσης που εφαρμόζεται να αδρανοποιείται. Κατά συνέπεια σε εδάφη πλούσια σε άργιλο και οργανική ουσία συνιστάται μεγαλύτερη δόση. Αντίθετα μειωμένη δόση πρέπει να εφαρμόζεται όταν τα εδάφη είναι αμμώδη ή φτωχά σε οργανική ουσία. Σε περίπτωση που το έδαφος είναι αμμώδες, πολύ ελαφρό ή χαλκώδες ή περιέχει οργανική ουσία μικρότερη από 1% κατά βάρος, τότε η εφαρμογή ζιζανιοκτόνων εδάφους απαγορεύεται επειδή υπάρχει κίνδυνος ζημιάς της καλλιέργειας.

Σε καλλιεργούμενες εκτάσεις, η επανειλημμένη εφαρμογή ζιζανιοκτόνων οδηγεί βαθμιαία στην ελάττωση των ευαίσθητων ζιζανίων και στην επικράτηση άλλων ανθεκτικών, με συνέπεια να καθίσταται πολυπλοκότερη και δαπανηρότερη η αντιμετώπιση των ζιζανίων. Η χρήση ζιζανιοκτόνων γενικά είναι δυνατόν να προκαλέσει σε μια φυτοκοινότητα μείωση της πυκνότητας των φυτών, μείωση του αριθμού των ειδών και επικράτηση των ανθεκτικών ειδών. Με τη γενίκευση εξάλλου της ζιζανιοκτονίας με glyphosate καταπολεμήθηκαν αποτελεσματικά δυσεξόντιστα ζιζάνια, αλλά εμφανίστηκαν νέα δυσκολότερα.

Παρά το ότι δεν αποτελεί γεγονός της καθημερινής γεωργικής πρακτικής, αξίζει να αναφερθεί, ως συνέπεια της αλόγιστης χρήσης ζιζανιοκτόνων, η καταστροφική επέμβαση με ζιζανιοκτόνα στα δάση του Βιετνάμ από τις Η.Π.Α., στη διάρκεια του πολέμου την περίοδο 1965-70 και κατά τον οποίο καταστράφηκαν εκατομμύρια στρεμμάτων δάσους. Η αλόγιστη χρήση του ζιζανιοκτόνου Agent Orange, που χρησιμοποιήθηκε στις πολεμικές επιχειρήσεις την παραγωγή του οποίου ανέλαβε και η Μονσάντο, και φυσικά δεν επρόκειτο για ένα απλό ζιζανιοκτόνο, αλλά για ένα ισχυρότατο τοξικό, προκάλεσε άγνωστο αριθμό θυμάτων, όχι μόνο μεταξύ των «εχθρών», αλλά και στον αμερικάνικο στρατό (Ελευθεροτυπία, 31/1/1999). Επίσης, περιορίστηκαν τα δάση του Βιετνάμ σε έκταση που καλύπτει το 23% της χώρας, έναντι

ανάλογου ποσοστού 44% το 1944. Σύμφωνα με αμερικάνικες πηγές ο πόλεμος αυτός προκάλεσε την καταστροφή 26.000.000 τόνων εμπορικής ξυλείας και 150.000 εκταρίων δασικής εμπορεύσιμης βλάστησης κυρίως καουτσούκ. Και παρά το ότι έχουν περάσει 30 και πλέον χρόνια από τη λήξη του πολέμου εκείνου, η ξυλεία σήμερα είναι ελάχιστη, τα άγρια ζώα έχουν λιγοστεύει και οι ψαρότοποι τείνουν να εξαφανισθούν (Πολυράκης, 2003).

## 2.2 Χημεία του Roundup

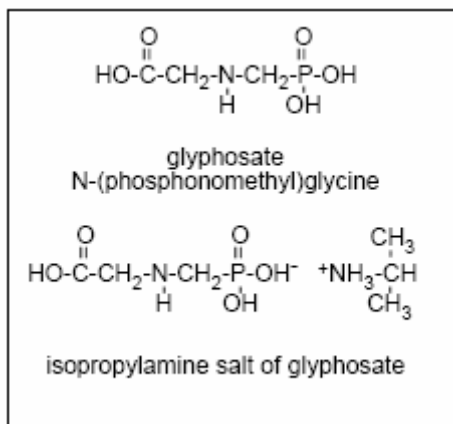
Το Roundup αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα ανά τον κόσμο που περιέχει τη δραστική ουσία glyphosate και παρουσιάστηκε το 1974 από την εταιρία Μονσάντο. Το Roundup αποτελεί ένα μη επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο, το οποίο δρα στα περισσότερα είδη φυτών. Χρησιμοποιείται κυρίως για την μεταφυτρωτική καταπολέμηση ετήσιων και πολυετών (αγρωστωδών και πλατύφυλλων) και υδροχαρών ζιζανίων. Τα προϊόντα τύπου glyphosate είναι εγκεκριμένα σε περισσότερες από 130 χώρες για τον έλεγχο των ζιζανίων σε περισσότερα από 100 σπαρτά. Κανένα άλλο ζιζανιοκτόνο δεν έχει τόσες εγκεκριμένες χρήσεις (Μονσάντο, 2002).

Το glyphosate αποτελεί το αρχικό όνομα ενός ασθενούς οργανικού οξέος, το οποίο αποτελείται από τμήμα γλυκίνης και φωσφονομεθυλίου (phosphonomethyl). Το χημικό του όνομα είναι *N*-(phosphonomethyl)glycine.

Το glyphosate είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα σκευάσματα, όπως Roundup® UltraMAX, Roundup Pro®, Roundup Ready-to-Use Weed and Grass Killer (Μονσάντο, 2002). Το κυριότερο σκεύασμα του αποτελεί το Roundup, το οποίο είναι ένα υδατικό διάλυμα, που περιέχει 36% β/ο δραστική ουσία (glyphosate υπό μορφή άλατος ισοπροπυλαμίνης) και 67,6% β/β βοηθητικές ουσίες. Υπάρχουν σκευάσματα του Roundup που χαρακτηρίζονται από άλλες συγκεντρώσεις δραστικών ουσιών ή ακόμα άλλους επιφανειοδιαβρέκτες (surfactants) που έχουν αναπτυχθεί για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Σύνθεση του Roundup®: glyphosate (36%), polyethoxylated tallowamine surfactant και νερό

Ο μοριακός του τύπος είναι  $C_3H_8NO_5P$  και αναλυτικότερα:



Εικόνα 2.2 :Χημική δομή του glyphosate και του ισοπροπυλαμινικού άλατος του Roundup (Πηγή: Journal of Pesticide Reform, 1998)

Το μοριακό του βάρος είναι 169,07 g/mole. Το glyphosate έχει καθαρότητα  $\geq 80\%$ , αλλά γενικότερα η καθαρότητα του υπερβαίνει το 90%.

Το Roundup είναι ένα υδατικό διάλυμα, ελαφρώς κίτρινο και με ελαφρά οσμή (αμίνης). Δεν αναφλέγεται και δεν εκρήγνυται.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του glyphosate παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1

**Πίνακας 2.1:** Φυσικές και χημικές ιδιότητες του glyphosate (Πηγές:European Commission, WHO, 1994)

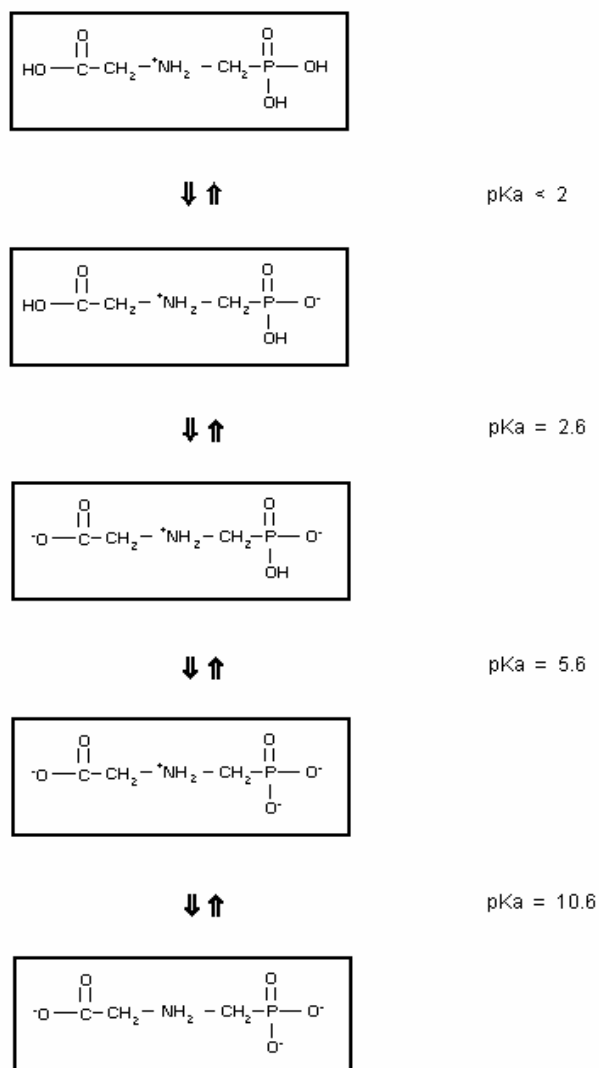
		ΣΗΜΕΙΩΣΗ
Εμπορικό όνομα σκευάσματος	<b>Roundup</b>	
Όνομα δραστικής ουσίας	glyphosate	
Μοριακός τύπος	$C_3H_8NO_5P$	
Μοριακό Βάρος	169,07	
Φυσική κατάσταση	κρυσταλλική σκόνη	
Χρώμα	λευκό	
Οσμή	καμία	
Σημείο τήξης	184,5	καθαρότητα 96%
Σημείο βρασμού	decomposition(EC)*	
Ειδική πυκνότητα	1,704	20°C -καθαρότητα 100%
Πίεση ατμών	$<1 \cdot 10^{-5}$ Pa	25°C
Διαλυτότητα στο νερό	10 g/l	20°C καθαρότητα 96%
Σταθερά νόμου του Henry	$<7 \cdot 10^{-11}$	
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος ( $\log k_{ow}$ )	-2.8	
Επιφανειακή τάση	0,072N/m	0.5% (w/v) σε 25°C
pKa τιμές	< 2, 2.6, 5.6, 10.6	
Μοριακή απορρόφηση	0,086 l/mol ανά cm	295 nm
Αναφλεξιμότητα	μη εύφλεκτο	
Εκρηκτικότητα	μη εκρηκτικό	

Η διαλυτότητα στο νερό αποτελεί τη συγκέντρωση σε g/l μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένη στο νερό, όταν το νερό βρίσκεται σε επαφή και σε ισορροπία με την καθαρή ουσία. Η γνώση της τιμής της διαλυτότητας είναι απαραίτητη στην ανάλυση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ουσίες με μεγάλη διαλυτότητα δεν εκχυλίζονται εύκολα από το νερό. Επίσης η τιμή της διαλυτότητας δείχνει την τάση της ουσίας να απομακρύνεται από το έδαφος με τη βοήθεια του νερού απορροής ή άρδευσης και να φτάνει έτσι στα επιφανειακά νερά (Barcelo and Hennion,1997) .

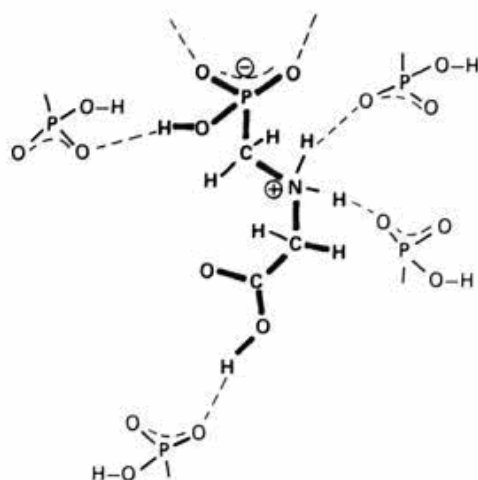
Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης- ύδατος ( $k_{ow}$ ) συνήθως δίνεται σε λογαριθμική μορφή ( $\log k_{ow}$ ). Ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων ισορροπίας ενός συστήματος που αποτελείται από νερό και n-οκτάνιο. Ο συντελεστής  $k_{ow}$  επιτρέπει την πρόβλεψη της βιοσυσσώρευσης σε υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς καθώς και την παραμονή και την κινητικότητα σε εδάφη καθώς και τη ρόφηση σε αυτά.

Με τη σταθερά ιονισμού οξέος-βάσεως γνωρίζουμε εάν η ουσία έχει τη δυνατότητα να ιονίζεται μέσα στα φυσιολογικά όρια για το έδαφος και το νερό του περιβάλλοντος, που είναι μεταξύ 5 και 8. Τα όξινα φυτοπροστατευτικά προϊόντα με τιμές  $pK_a$  μικρότερες από 3-4 παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα, σε αντίθεση με τα βασικά με τιμές  $pK_a$  μεγαλύτερες από 10 που κατακρατούνται περισσότερο στο έδαφος.

Το glyphosate αποτελεί ένα επαμφοτερίζον μείγμα και τα ιόντα του και οι αντίστοιχες τιμές σταθεράς ιονισμού οξέος-βάσεως  $pK_a$  παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3 : Προϊόντα ιονισμού του glyphosate και οι αντίστοιχες τιμές  $pK_a$   
(Πηγή : WHO, 1994)



Εικόνα 2.4: Διπολικός χαρακτήρας και δεσμοί υδρογόνου του glyphosate  
(Πηγή: Kerney and Kaufman, Herbicides)

Η διαλυτότητα του glyphosate σε οργανικούς διαλύτες παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 : Διαλυτότητα του glyphosate σε οργανικούς διαλύτες (Πηγή: EC, 2002)

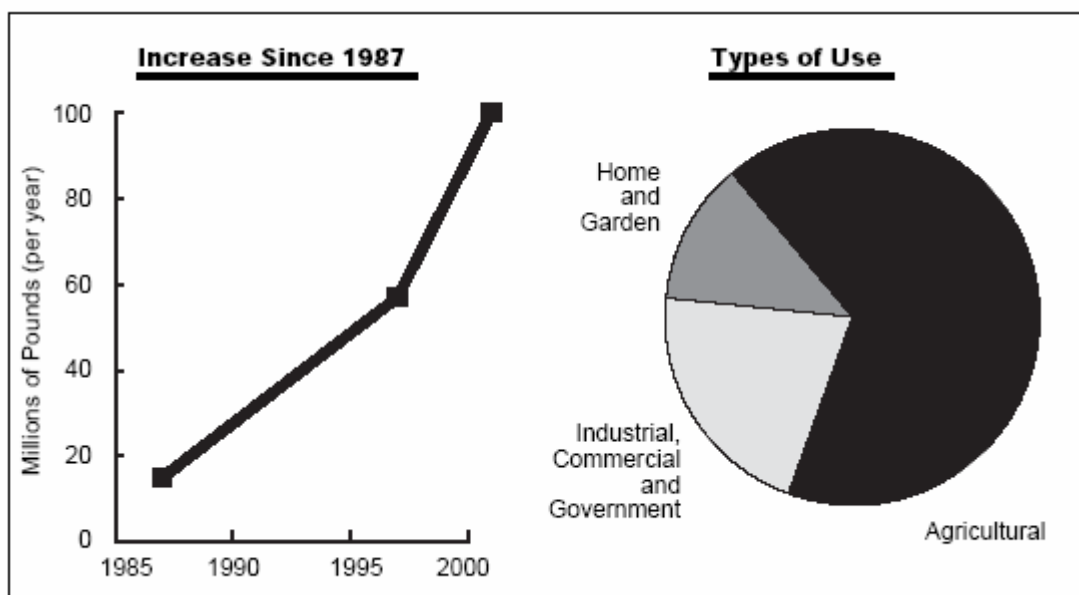
Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες	ακετόνη	0,078 g/l
	διχλωρομεθάνιο	0,233 g/l
	ethyl acetate	0,012 g/l
	εξάνιο	0,026 g/l
	μεθανόλη	0,231 g/l
	n-οκτανόλη	0,020 g/l
	propan-2-ol	0,020 g/l
	τολουένιο	0,036 g/l

Για τον προσδιορισμό του glyphosate έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, όπως χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (thin layer), αέρια χρωματογραφία, υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) .

## 2.3 Χρήσεις

Το glyphosate αποτελεί ένα συστηματικό και μη επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο, το οποίο προορίζεται για χρήση σε βαθύρριζα είδη, που φύονται όλο το χρόνο, καθώς και σε πλατύφυλλα είδη, χόρτα και βρύα και εφαρμόζεται κυρίως μόλις το σπαρτό αναπτυχθεί (μεταφυτρωτικό). Το glyphosate χρησιμοποιείται και στην γεωργία αλλά και στην δασοπονία. Οι περιοχές για γεωργική χρήση συμπεριλαμβάνουν διάφορες καλλιέργειες κήπων, φρούτων, ρυζιού κ.ά. , ενώ οι χρήσεις στη δασοπονία συμπεριλαμβάνουν την εξουδετέρωση των γρήγορα αναπτυσσόμενων «ανταγωνιστών» σε δεντροφυτείες ή συντηρούμενες περιοχές. Το glyphosate μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εξόντωση ζιζανίων σε μη αγροτικές περιοχές, όπως συστήματα ύδρευσης και άρδευσης, και προσωρινά σε λιμνάζοντα ύδατα, άκρες δρόμων, κήπους και πάρκα (WHO, 1994).

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U.S. EPA) το glyphosate αποτελεί «το πιο συνηθισμένο συμβατικό φυτοφάρμακο στις ΗΠΑ». Αποτελεί το δεύτερο πιο κοινά χρησιμοποιούμενο φυτοφάρμακο στη γεωργία στις ΗΠΑ και το δεύτερο πιο κοινά χρησιμοποιούμενο φυτοφάρμακο σε μη γεωργικές εφαρμογές, όπως βιομηχανικές εκτάσεις , εμπορικές και δασικές εκτάσεις , καθώς και σπίτια και κήπους. Οι μεγαλύτερες γεωργικές χρήσεις είναι για την παραγωγή σόγιας, βαμβακιού και καλαμποκιού. Η χρήση του glyphosate αυξάνεται με γοργούς ρυθμούς: η εκτιμωμένη ετήσια χρήση του σύμφωνα με την EPA το 1995 ήταν από 19 έως 24 χιλιάδες κιλά, το 1999 από 41 έως 47 χιλιάδες κιλά και το 2001 πάνω από 50 χιλιάδες κιλά (Εικόνα 2.5). Η πρόσφατη ραγδαία αύξηση στη χρήση του οφείλεται στην εισαγωγή των γενετικά τροποποιημένων ανθεκτικών στο glyphosate σπαρτών. Η επέκταση στην εφαρμογή της αγροκαλλιέργειας έχει επίσης αυξήσει τη χρήση του. Οι πωλήσεις των προϊόντων του glyphosate παγκοσμίως υπερέβησαν τα 3,000 εκατομμύρια δολάρια το 2002 (Pesticide news,2004).



Εικόνα 2.5 : Η χρήση του glyphosate στις Η.Π.Α (Πηγή: Journal of Pesticide Reform, 1998)

Οι χρήσεις του glyphosate δείχνουν ότι είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε διαφορετικές καλλιέργειες για συγκεκριμένους σκοπούς. Το κυριότερο σκεύασμα του, το Roundup, για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προφυτευτική χρήση για την προετοιμασία του σπόρου, όπως επίσης και στα διάφορα παράσιτα των καλλιεργειών.

Το glyphosate χρησιμοποιείται παγκοσμίως. Το 1987, στη βρετανική Κολούμπια σε 35160 εκτάρια βλάστησης χρησιμοποιήθηκε Roundup, που αποτελούσε το 94% της συνολικής περιοχής βλάστησης.

Η ποσότητα της εφαρμογής του glyphosate εξαρτάται από το σκεύασμα και τον τύπο της συγκεκριμένης χρήσης. Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι στην Ολλανδία, οι απαιτούμενες αναλογίες για την εφαρμογή του Roundup είναι 0,3-2,9 kg δραστική ουσίας ανά εκτάριο, στον Καναδά, είναι 1,1-1,7 kg δραστική ουσίας ανά εκτάριο για ετήσια ζιζάνια και 1,2-5,8 kg δραστική ουσίας ανά εκτάριο για πολυετή ζιζάνια.

Ο χρόνος της εφαρμογής του glyphosate εξαρτάται επίσης από τη χρήση. Για παράδειγμα, στον Καναδά συνιστάται η εφαρμογή αργά το καλοκαίρι ή το φθινόπωρο. Στις γεωργικές καλλιέργειες η εφαρμογή γίνεται

πριν ή μετά τη συγκομιδή. Στην Ολλανδία, για παράδειγμα, το glyphosate μπορεί να εφαρμοστεί σε σιτηρά, πατάτες και σπαράγγια ακόμα και αμέσως πριν τη συγκομιδή, έως και 7 μέρες πριν, αλλά μόνο μετά την ωρίμανσή τους.

Το glyphosate μπορεί επίσης να εφαρμοστεί με διαφορετικούς τρόπους. Για μεγάλες καλλιέργειες, η αέρια εφαρμογή μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλη, ενώ για μικρότερες καλλιέργειες μπορεί να γίνει με κατάλληλο εξοπλισμό για ψεκασμό. Η αέρια εφαρμογή είναι δυνατό να οδηγήσει σε απώλειες εξαιτίας της πνοής του ανέμου, που μπορεί να παρασύρει το ζιζανιοκτόνο. Η ποσότητα που εναποτίθεται μπορεί να εκθέσει χλωρίδα και πανίδα. Οι αέριες εφαρμογές εξαρτώνται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, τη δομή του φυτού στο οποίο εφαρμόζεται και την μέθοδο εφαρμογής που συμπεριλαμβάνει το ύψος έκλυσης. Η αναλογία του μη πτητικού μίγματος της δεξαμενής του αεροσκάφους καθώς και η ταχύτητα του μπορεί επίσης να επηρεάσει την εφαρμογή. Σε συγκρίσιμα πειράματα που έγιναν (Payne 1992) διαπιστώθηκαν μεγάλες διαφορές εξαιτίας περισσότερο των διαφορετικών ταχυτήτων των αεροσκαφών, παρά των διαφορετικών ταχυτήτων του ανέμου. Στα πειράματα αυτά οι μέγιστες ποσότητες που εναποτέθηκαν σε απόσταση 50 μέτρων ήταν 19 και 3 mg δραστική ουσίας /m<sup>2</sup> με ταχύτητες αεροσκάφους 45 και 11-20 m/s αντίστοιχα. Η αναλογία εφαρμογής και στα δύο πειράματα ήταν 2,1 kg δραστική ουσίας/ εκτάριο.

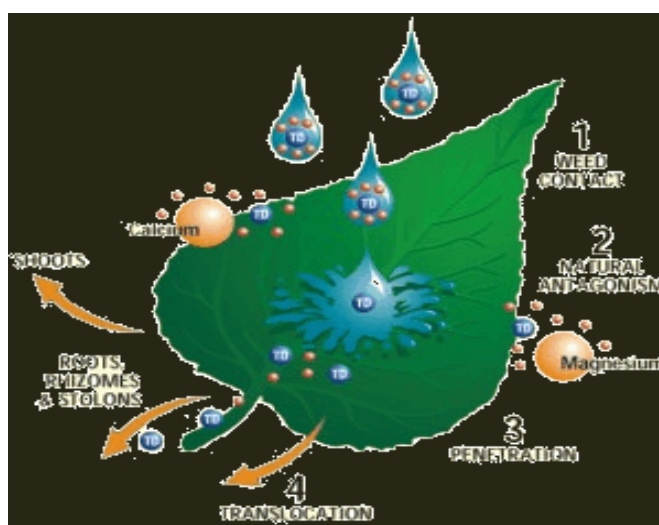


Εικόνα 2.6 : Αέριος ψεκασμός

## 2.4 Τρόπος δράσης

Το Roundup και τα άλλα τύπου glyphosate αποτελούν ευρέως διαδεδομένα και μη επιλεκτικά ζιζανιοκτόνα, τα οποία είναι ενεργά στα

περισσότερα είδη φυτών. Άλλωστε τα σκευάσματα του glyphosate εμπεριέχουν νερό καθώς και ένα σύστημα επιφανειοδιαβρέκτη (surfactant). Το σύστημα επιφανειοδιαβρέκτη καθιστά ικανό το προϊόν να προσκολλάται στην επιφάνεια των φύλλων, έτσι ώστε η δραστική ουσία να μπορεί να εισχωρεί. Όταν τα προϊόντα εφαρμόζονται στα φύλλα ή στον κορμό, η δραστική ουσία κινείται σε κάθε σημείο του φυτού και με τον τρόπο αυτό καταστρέφεται όλο το φυτό. Λίγες μέρες μετά την εφαρμογή, το φυτό μαραίνεται και κιτρινίζει. Έτσι, οι ρίζες έχουν φθαρεί και το φυτό δεν μπορεί να ξαναγεννηθεί. Το glyphosate δεσμεύεται καλά στα περισσότερα είδη χώματος, έτσι δεν είναι ελεύθερο να ληφθεί από τις ρίζες των φυτών που βρίσκονται γύρω. Λειτουργεί με τη διάσπαση ενός ενζύμου του φυτού, το οποίο επιδρά στην παραγωγή των αμινοξέων, που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών. Το glyphosate αναστέλλει την ενζυματική λειτουργία, και συγκεκριμένα το shikimic acid pathway, εμποδίζοντας τα φυτά να συνθέσουν τρία αρωματικά αμινοξέα, που είναι απαραίτητα για την καλλιέργεια και την επιβίωση των περισσότερων φυτών. Το ένζυμο αυτό που αναστέλλει, 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (EPSP), δεν υπάρχει στον οργανισμό των ανθρώπων και των ζώων, και με τον τρόπο αυτό συμβάλλει στο να υπάρχει χαμηλός κίνδυνος στην ανθρώπινη υγεία από τη χρήση του glyphosate, σύμφωνα με τις οδηγίες στην ετικέτα (Μονσάντο,2002).



Εικόνα 2.7 : Τρόπος δράσης μετά την εφαρμογή στο φύλλο

## 2.5 Μεταφορά και κατανομή στο περιβάλλον

Μετά την εφαρμογή, το glyphosate διαχωρίζεται επιλεκτικά με ξεχωριστό τρόπο, αιωρούμενο στα επιφανειακά ύδατα ή στο υπόστρωμα του εδάφους. Ο διαχωρισμός αυτός είναι συνήθως γρήγορος και συμβαίνει μέσα σε 14 μέρες, σύμφωνα με αναφερόμενες έρευνες. Ο μηχανισμός της απορρόφησης στο έδαφος είναι μερικώς κατανοητός. Το glyphosate μπορεί να προσροφηθεί σε εδάφη μέσω φωσφορικών δεσμευτικών θέσεων. Ο ανταγωνισμός με ανόργανα φωσφορικά έχει αποδειχθεί στο εργαστήριο, αλλά δεν έχει μετρηθεί στο πεδίο. Συγκεκριμένα ιόντα, ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Al}^{3+}$ ) συμπλοκοποιούν το glyphosate. Τα σύμπλοκα μετάλλων με τα χουμικά οξέα, που υπάρχουν στο έδαφος μπορούν να αποτελέσουν τον κύριο μηχανισμό δέσμευσης του glyphosate στο έδαφος. Υπάρχει μικρή αναφερόμενη πληροφόρηση όσον αφορά την εκρόφηση από το έδαφος. Τα διαθέσιμα στοιχεία κάνουν λόγο για «ισχυρή» δέσμευση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από έρευνες για την κινητικότητα του glyphosate, που δείχνουν ότι έχει μικρή διηθητικότητα στο ανώτερο στρώμα του εδάφους. Ο κύριος μεταβολίτης του, aminomethylphosphonic acid (AMPA), συγκρατείται επίσης στο ανώτερο στρώμα του εδάφους (WHO, 1994).

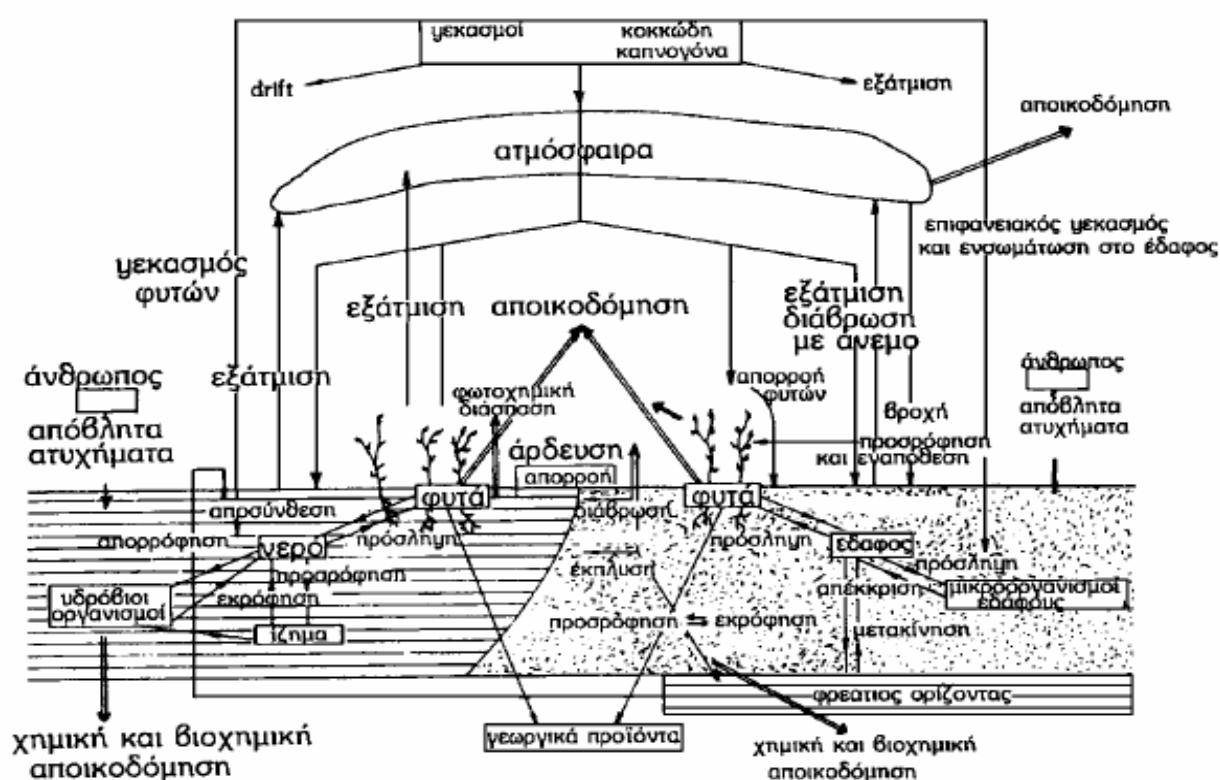
Υπάρχει μικρή επίσης πληροφόρηση όσον αφορά τη βιοδιαθεσιμότητα του glyphosate, που δεσμεύεται σε κατώτερα στρώματα, για τους υδρόβιους και τους εδαφικούς οργανισμούς. Μελέτες για τη βιοσυσσώρευση και την τοξικότητα δεν έχουν, γενικά, πραγματοποιηθεί με προστιθέμενα στρώματα.

Το glyphosate που εφαρμόζεται μπορεί να μεταφερθεί στα φυτά. Μετά την εφαρμογή του, το glyphosate που υπάρχει στο φύλλωμα των φυτών δεν φαίνεται να εμφανίζεται σαν πηγή μόλυνσης των υδατικών συστημάτων. Τα ζώα είναι δυνατό να απορροφήσουν τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου από μέσα ή και πάνω από το φυτό.

Οι απώλειες του glyphosate από το έδαφος έχουν ευρέως μελετηθεί και υπάρχουν ποικίλα αποτελέσματα ( $\text{DT}_{50}$  μεταξύ 3 και 174 μέρες). Η βιοδιάσπαση εμφανίζεται να αποτελεί την κύρια πηγή των απωλειών. Ο χρόνος ημιζωής,  $\text{DT}_{50}$ , είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διασκορπιστεί ή

να αποδομηθεί η μισή από την αρχική συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου και εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (έδαφος, κλίμα, δράση των μικροοργανισμών του εδάφους, τοποθεσία) (Κιζλάρη, 2004).

Η απορροή (run-off) ήταν μικρή στις πειραματικές μελέτες, αλλά τα αποτελέσματα του πεδίου έδειξαν ότι τα υδατικά συστήματα μπορούν να δεχτούν glyphosate, το οποίο είναι δεσμευμένο σε σωματίδια χώματος , μετά από βροχόπτωση (WHO,1994).



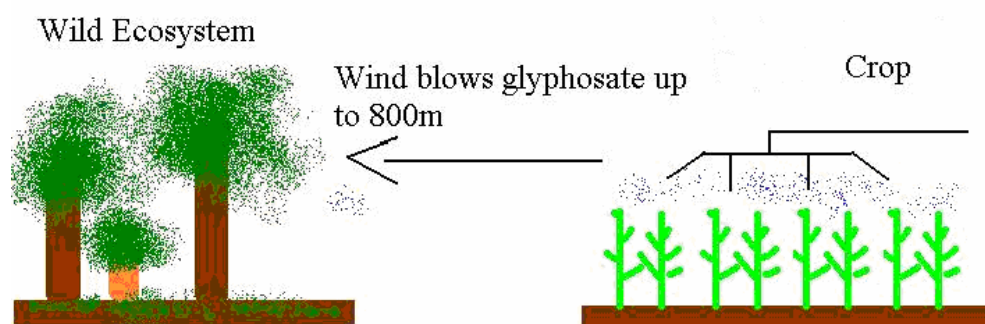
**Εικόνα 2.8 :** Μεταφορά, κατανομή και τύχη γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον (Leonard et al., 1976).

### 2.5.1 Μεταφορά στην ατμόσφαιρα

Κατά την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, κάποιες ποσότητες είναι δυνατό να παρασυρθούν από τον άνεμο. Αλλά και μετά την

εφαρμογή τους, ένα μέρος του σκευάσματος εξατμίζεται από το έδαφος ή τη φυτική επιφάνεια στην οποία ψεκάστηκε ή σκονίστηκε. Σε κάθε περίπτωση οι ποσότητες αυτές εισέρχονται στην ατμόσφαιρα από όπου παρασύρονται με τον άνεμο ή τη βροχή και ρυπαίνουν τις γύρω περιοχές, αλλά πολλές φορές και περιοχές αρκετά απομακρυσμένες. Στον αέρα ακόμα και αστικών περιοχών έχουν ανιχνευτεί φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Η πίεση ατμών του glyphosate είναι πολύ χαμηλή. Η τύχη του ζιζανιοκτόνου αυτού μέσω εξατμησης είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη. Η σταθερά του νόμου του Henry είναι επίσης χαμηλή και δείχνει ότι τείνει να διαλυθεί στο νερό έναντι του αέρα και γρήγορα προσροφάται στα κολλοειδή του εδάφους. Η αερομεταφορά του ψεκαστικού υγρού κατά τον ψεκασμό σε μεγάλες αποστάσεις προκαλεί ζημιά στα παρακείμενα φυτά (μη στόχους). Η πιθανότητα της ζημιάς από αερομεταφορά είναι μεγαλύτερη όταν πνέουν θυελλώδεις άνεμοι ή όταν η ταχύτητα του ανέμου επιτρέπει την αερομεταφορά του ζιζανιοκτόνου. Ελάχιστες ποσότητες glyphosate σε παρακείμενη βλάστηση μπορεί να προκαλέσει σοβαρή ζημιά ή και καταστροφή σε φυτά μη στόχους (Schuette, 1998).



Εικόνα 2.9 : Το glyphosate μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις (drift) έως και 800 m από την περιοχή εφαρμογής (Πηγή: RRS Environmental Issues)

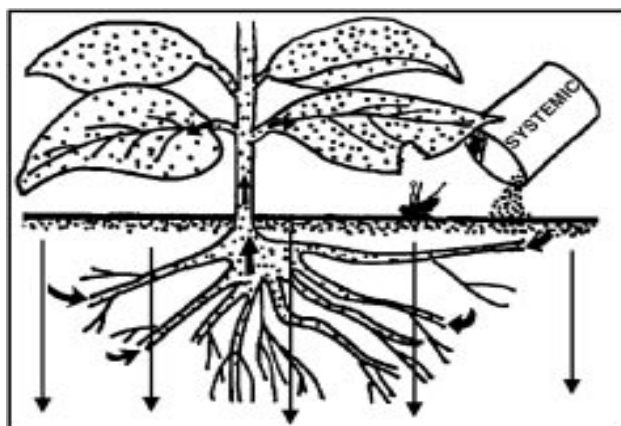
## 2.5.2 Μεταφορά στο νερό

Μετά την εφαρμογή ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος και ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες στο περιβάλλον είναι δυνατό να καταλήξει στο υδάτινο περιβάλλον μέσω απευθείας ή επιφανειακής απορροής και διήθησης των νερών, γι' αυτό και είναι σημαντική η γνώση της σταθερότητας του.

Το glyphosate διαλύεται στο νερό κατά ένα ποσοστό 50%, σε χρόνο που κυμαίνεται από μερικές μέρες έως και δύο εβδομάδες. Οι τιμές του  $DT_{50}$  έχουν προκύψει από πειράματα και στο εργαστήριο, αλλά και στο πεδίο. Στο νερό, με ουδέτερο σχεδόν pH, αποδείχθηκε η δημιουργία ενός συμπλόκου του  $Ca^{+2}$  με glyphosate σε ένα εργαστηριακό πείραμα. Σε ουδέτερο σχεδόν pH, κυριαρχούν τα dianionic είδη του glyphosate. Αδιάλυτα σύμπλοκα έχουν επίσης βρεθεί με  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  και  $Cu^{2+}$ .

Σε πείραμα στο πεδίο, σε δασική έκταση, το glyphosate διασκορπίστηκε μέσω ενός μικρού και πολύ αργού ποταμού, σε περιοχή 8 εκταρίων, που ήταν ψεκασμένη με Roundup από αέρα, σε αναλογία 3,3 kg δραστικής ουσίας ανά εκτάριο. Στο νερό, το 50% της αρχικής συγκέντρωσης είχε σκορπιστεί σε 2 μέρες. Στο ίζημα, οι μέγιστες συγκεντρώσεις, περίπου 0,6 mg δραστικής ουσίας/kg, βρέθηκαν 14 μέρες μετά την εφαρμογή, οι οποίες μειώθηκαν στα 0,3 mg δραστικής ουσίας/kg περίπου σε διάστημα 28 ημερών και σε λιγότερο από 0,2 mg δραστικής ουσίας/kg 55 μέρες μετά την εφαρμογή.

Ο κυριότερος μηχανισμός του σκορπίσματος είναι πιθανότατα η απορρόφηση στο ίζημα. Αυτό επιβεβαιώθηκε από πρόσθετα πειράματα που έγιναν, κατά τα οποία τοποθετήθηκαν στη ζώνη ψεκασμού λεκάνες από πολυαιθυλένιο γεμάτες από μη φιλτραρισμένο νερό και ίζημα. Χωρίς το ίζημα, μόνο μια μικρή ποσότητα της δόσης που εφαρμόστηκε είχε σκορπιστεί μετά από 30 μέρες, ενώ με το ίζημα η αρχική συγκέντρωση στο νερό είχε μειωθεί κατά 50% περίπου 6 μέρες μετά την εφαρμογή (WHO, 1994).



Εικόνα 2.10 : Τα ισχυρά διαλυτά στο νερό φυτοπροστατευτικά προϊόντα φτάνουν γρήγορα στο υπόγειο νερό (Πηγή: Carpenter, Texas Agricultural Extension Service)

## 2.5.3 Μεταφορά στο έδαφος

### 2.5.3.1 Απορρόφηση στο έδαφος

Το glyphosate δεσμεύεται εύκολα στα περισσότερα εδάφη και στα αργιλικά ορυκτά. Σε εργαστηριακά πειράματα, στα οποία το glyphosate προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα, που περιέχει αδιάλυτο αιώρημα χώματος, ο συντελεστής προσρόφησης  $K_s$  βρέθηκε 18-377 L/kg σε διαφορετικά είδη χώματος (WHO, 1994).

Ο μηχανισμός της απορρόφησης του glyphosate στο έδαφος είναι κατά ένα μέρος μόνο κατανοητός. Πολλοί διαφορετικοί παράγοντες φαίνεται ότι επιδρούν. Το φωσφορικό του τμήμα προσροφάται ασθενώς σε ελεύθερα φωσφορικά, δεσμεύοντας θέσεις και μπορεί να αντικατασταθεί από φωσφορικά.

Το glyphosate στο έδαφος αδρανοποιείται γρήγορα μέσω της προσρόφησης στα μέρη του εδάφους, ειδικά σε αργιλώδη και οργανικά υλικά. Τα αργιλώδη εδάφη με τη λεπτή δομή τους και τη μεγάλη επιφάνεια έχουν

μεγάλη ικανότητα προσρόφησης του glyphosate. Τα αμμώδη εδάφη, τα οποία είναι πιο χοντρόκοκκα και έχουν μικρότερη επιφάνεια απορροφούν επομένως λιγότερη ποσότητα glyphosate. Επιπρόσθετα, τα ανόργανα συστατικά του εδάφους, όπως ο σίδηρος και το αργίλιο(aluminium) επηρεάζουν την προσρόφηση αυτή. Αποδεικνύεται ότι το glyphosate και τα φωσφορικά ανταγωνίζονται για τις ίδιες δεσμευτικές θέσεις στο έδαφος, αλλά τα φωσφορικά ως πιο ισχυρά προσροφώνται στο έδαφος. Το γεγονός αυτό καθιστά αντιστρεπτή την απορρόφηση του glyphosate, καθώς όταν προστίθεται φωσφορικά στο έδαφος, το glyphosate αντικαθίσταται (Sprankle et al, 1975) .

Σε εργαστηριακά πειράματα, έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση συσχετίζεται με την ικανότητα της προσρόφησης των ελεύθερων φωσφορικών και όχι με την ικανότητα προσρόφησης του ολικού φωσφόρου, του οργανικού υλικού, αργίλου ή σιδήρου. Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ., δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα που να επιβεβαιώνουν τον ανταγωνισμό του glyphosate και των φωσφορικών σε συνθήκες πεδίου, για παράδειγμα μετά από εφαρμογή τεχνητών λιπασμάτων, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα παραπάνω. Υποστηρίζεται (Miles & Moye 1988) ότι ο κύριος μηχανισμός είναι πιθανότατα ο δεσμός υδρογόνου (H-bonding) και η ιονανταλλαγή, αφού ο βαθμός της προσρόφησης στα πειράματα δεν συσχετίστηκε με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ή την περιοχή της επιφάνειας. Αντίθετα με τα αποτελέσματα αυτά σε μελέτη προσρόφησης με άργιλο, ιλύ και άμμο (Glass 1987) εμφανίζεται συσχέτιση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και το περιεχόμενο αργίλου.

Η δέσμευση επηρεάζεται επίσης από την παρουσία συγκεκριμένων κατιόντων. Έχει αποδειχθεί ότι τα ιόντα  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  και  $Al^{3+}$  αδρανοποιούν το glyphosate πολύ περισσότερο από τα ιόντα  $Ca^{2+}$ ,  $K^{+}$  και  $Na^{+}$  (Hensley et al.1978). Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες (Glass 1987, Sprankle 1975).

Η εκρόφηση του glyphosate με απιονισμένο νερό από τα είδη χώματος μοντμοριλονίτη και ιλίτη χρειάστηκε τρεις μέρες πριν έρθει σε ισορροπία (Miles & Moye 1988).

### 2.5.3.2 Κινητικότητα στο έδαφος

Σύμφωνα με τις τιμές του  $K$ , το glyphosate αναμένεται ουσιαστικά ακίνητο ή ελαφρώς κινούμενο στα περισσότερα είδη χώματος. Αυτό επιβεβαιώνεται από διάφορα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τόσο στο εργαστήριο όσο και στο πεδίο.

Η επιβράδυνση στη μεταφορά μιας ουσίας μπορεί να υπολογιστεί από τον παράγοντα επιβράδυνσης,  $R_f$ , που εκφράζει το λόγο της πραγματικής ταχύτητας του νερού προς την ταχύτητα μεταφοράς της προσροφούμενης ουσίας (Αντωνόπουλος, 2001). Σε μελέτες χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας σε αργιλικά και αμμώδη εδάφη, οι τιμές του  $R_f$  για το  $^{14}\text{C}$ -glyphosate κυμαίνονταν από 0,14 έως 0,2 (Sprankle et al., 1975). Σε παρόμοιες μελέτες σε αργιλικά και αμμώδη εδάφη οι τιμές του  $R_f$  βρέθηκαν μικρότερες από 0,2 (Μονσάντο, 1972). Σε πείραμα διήθησης με στήλη 30 cm και μέγιστη ροή νερού 51 cm, ποσοστό μικρότερο από 0,1-6,6% από το εφαρμοσμένο συστατικό διηθήθηκε σε λιγότερο από 2 μέρες (Μονσάντο, 1978). Περισσότερο από το 90% της εφαρμοζόμενης ουσίας αποδομείται στο ανώτερο στρώμα του εδάφους (0-14 cm).

Πίνακας 2.3 : Προσρόφηση/Εκρόφηση του glyphosate (Πηγή : EC)

Είδος εδαφικού υλικού	1/n	$K_{oc}$	$K_d$
silty clay loam	1.16	60000	900
silt loam	0.8	3800	34
loamy sand	0.92	22300	245
sand	-	32830	263
sand loam	-	50660	810
sandy clay loam	-	3598	50
loamy sand	-	884	5.3
silt loam	-	3404	47
loam(sediment)	-	17819	510

Σημείωση: (-) :Το πείραμα δεν είχε φτάσει σε ισορροπία μετά από 72 ώρες  
 Δεν εξαρτάται από το pH  
 clay :άργιλος  
 silt :ιλύς  
 sand: άμμος  
 loam: πηλός

### 2.5.3.3 Διασπορά από το έδαφος στο πεδίο

Πολλά πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά τη διασπορά του glyphosate από το έδαφος. Οι τιμές  $DT_{50}$  που προέκυψαν από τα πειράματα αυτά ποικίλλουν από 3 έως και 174 μέρες και εξαρτώνται από τις εδαφικές και κλιματολογικές συνθήκες. Σε πειράματα πεδίου που πραγματοποιήθηκαν στη Σουηδία, ψεκάστηκε Roundup σε αναδασωτές περιοχές (Torstensson et al., 1989). Στα έδαφος των περιοχών αυτών η τιμή του  $DT_{50}$  βρέθηκε μικρότερη από 50 μέρες και εξαρτάται από το περιεχόμενο οξυγόνου του εδάφους. Ο διασκορπισμός αυτός περιλαμβάνει αρχικά μια γρήγορη φάση και ακολουθεί μια πολύ βραδύτερη φάση, ειδικά σε περιοχές της βόρειας Σουηδίας, πιθανότατα εξαιτίας της μακρότερης παγωμένης περιόδου. Στις περιοχές αυτές, 1-2% της εφαρμοζόμενης δόσης ανακτάται (recovered) 1080 μέρες μετά από την εφαρμογή.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε δάσος στον Καναδά, έδειξε ότι 360 μέρες μετά την εφαρμογή, είχε αποδομηθεί 6-18% του αρχικού επιπέδου. Στο πείραμα αυτό το Roundup εφαρμόστηκε σε αναλογία 2 kg δραστικής ουσίας ανά εκτάριο. Το εδαφικό υλικό ήταν αμμώδης πηλός ή αργιλοαμμώδης πηλός με υψηλό οργανικό επιφανειακό υλικό. Κάποια από αυτά ήταν καλά στραγγισμένα, ενώ άλλα είχαν υγρασία, ανάλογη με της εποχής. Κάτω από όλες τις συνθήκες, η ποσότητα του glyphosate ελαττωνόταν με το πέρασμα του χρόνου, σε αντίθεση με τον κύριο μεταβολίτη του glyphosate, aminomethylphosphonic acid (AMPA), το οποίο παρουσίασε μια παροδική αύξηση.

Σε πειράματα πεδίου (Roy et al., 1989), το glyphosate ήταν ανιχνεύσιμο 335 μέρες μετά από την εφαρμογή. Σχεδόν όλα τα υπολείμματα στα αμμώδη εδάφη είχαν αποδομηθεί στο επιφανειακό, οργανικό στρώμα εδάφους.

Σε πειράματα πεδίου, που πραγματοποιήθηκαν από την Μονσάντο (1990) σε τρεις δασικές περιοχές στις ΗΠΑ, η συμπεριφορά της συγκέντρωσης του glyphosate εμφανίστηκε ακανόνιστη, ειδικά κατά τη διάρκεια των τεσσάρων πρώτων μηνών. Ωστόσο, το 50% της αρχικής συγκέντρωσης είχε διασκορπιστεί μέσα σε 120 μέρες. Υπήρξε μια καθαρή

εξαίρεση σε μια περιοχή, όπου η συγκέντρωση του glyphosate αυξήθηκε σε 0,15 mg/kg ξηρού βάρους, 180 μέρες μετά από την εφαρμογή. Στην ίδια περιοχή ο κύριος μεταβολίτης του glyphosate, aminomethylphosphonic acid (AMPA) αυξήθηκε σε 0,32 mg/kg, 364 μέρες μετά την εφαρμογή. Η αναλογία εφαρμογής στα πειράματα αυτά ήταν 4,2 kg Accord ανά εκτάριο (WHO, 1994).

#### 2.5.3.4 Απορρόφηση από τα φυτά

Η λαμβανόμενη ποσότητα του glyphosate από το φύλλωμα ενός δενδρυλλίου λεύκας (*Populus tremuloides*) ήταν αρχικά γρήγορη, αλλά μετά επιβραδύνθηκε (Sundaram, 1990). Τα δενδρύλλια ήταν εκτεθειμένα στο Roundup, το οποίο έσταζε με ένα μικρο-εφαρμοστή σε κάποια κεντρικά φύλλα. Η ποσότητα εφαρμογής ήταν 0,35 kg δραστικής ουσίας ανά εκτάριο επιφάνειας φυλλώματος. Το μεγαλύτερο μέρος της δραστηριότητας, σε ποσοστό 61-77%, ξεπλύθηκε από τα φύλλα και 22-28% ανακτήθηκε στα εφαρμοζόμενα φύλλα μέσα σε 48 ώρες. Μόνο ένα ποσοστό 1-10% βρέθηκε σε άλλα μέρη των δενδρυλλίων, γεγονός το οποίο αποδεικνύει την σχετικά αργή μεταφορά μετά την απορρόφηση. Μια γρήγορη αναρρόφηση του glyphosate μέσα σε λίγες ώρες σημειώθηκε σε ζαχαρότευτλα, όταν εφαρμόστηκε σε ώριμα φύλλα. Το glyphosate πιθανότατα εισάγεται στο σύνθετο ιστό του φυτού με δύσκολο τρόπο. Η μεταφορά που επακολουθεί διαμέσου του σύνθετου ιστού του φυτού παρουσιάζεται να είναι σύμφωνα με έναν «ενδιάμεσο μηχανισμό διαπερατότητας». Όταν εκτίθενται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, τα φυτά είναι δυνατό να εμφανίσουν ουσιώδη μεταφορά του απορροφημένου glyphosate, όπως παρουσιάστηκε στις πατάτες (Smid & Hiller, 1981). Στα εφαρμοζόμενα φύλλα της πατάτας το 45% της απορροφούμενης ποσότητας ανακτήθηκε, ενώ το υπόλοιπο μεταφέρεται κυρίως στις ρίζες. Ο βαθμός της μεταφοράς εξαρτάται από την ηλικία του φυτού, έτσι μεγαλύτερα φυτά παρουσιάζουν μικρότερη μεταφορά από τα νεαρά φυτά.

Το στρώμα από το φύλλωμα των δέντρων αποτελεί αμελητέα πηγή του glyphosate, που καταλήγει σε ποτάμια ή στο έδαφος του δάσους, λόγω της

γρήγορης διασποράς, όπως εκτιμούν οι ειδικοί. Το στρώμα αυτό περιλαμβάνει τα φύλλα των δέντρων που εκτίθενται άμεσα καθώς και το ήδη υπάρχων φύλλωμα από τη φυσική απογύμνωση των φυτών, πριν από τον ψεκασμό με Roundup (WHO, 1994).

## 2.5.4 Αποικοδόμηση

### 2.5.4.1 Υδρολυτική διάσπαση

Η υδρόλυση του glyphosate αποτελεί μια πολύ αργή διαδικασία. Μετά από 32 μέρες λιγότερο από το 6,3% της εφαρμοζόμενης ουσίας είχε ανακτηθεί ως AMPA. Η εφαρμογή του glyphosate ήταν σε αναλογία 25 και 250 mg/l σε υδατικά διαλύματα με pH 3,6 και 9 (Μονσάντο, 1978). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στους 5 και 35 °C.

### 2.5.4.2 Φωτοχημική αποικοδόμηση

Η φωτοχημική αποικοδόμηση στο νερό μπορεί να εμφανιστεί και κάτω από πειραματικές, αλλά και συνθήκες πεδίου, και εξαρτάται κυρίως από τον τύπο της πηγής φωτός. Σε άγονα υδατικά συστήματα με pH 5, 7 και 9, λιγότερο από 1% της εφαρμοζόμενης δόσης αποικοδομήθηκε σε 29-30 μέρες, όταν ήταν εκτεθειμένο στο φως του ήλιου.

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε (Lund-Hoie & Friestad ,1986), χρησιμοποιήθηκε Roundup σε διαφορετικές πηγές φωτός και κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Όταν εκτέθηκε σε φως UV( $\lambda=254\text{nm}$ ) κάτω από εργαστηριακές συνθήκες, συγκεντρώσεις της τάξης του 1 και 2000 mg δραστικής ουσίας/λίτρο σε απιονισμένο νερό, οι τιμές του  $DT_{50}$  ήταν 4 και 14 μέρες. Όταν εκτέθηκε σε ηλιακό φως σε συνθήκες πεδίου, 1 mg δραστικής ουσίας/λίτρο σε μολυσμένο νερό χωρίς ίζημα παρουσίασε πολύ πιο αργή διάσπαση ( $DT_{50} > 63$  μέρες), εξαιτίας πιθανότατα της μόλυνσης που εμποδίζει

την ικανοποιητική UV διείσδυση στο νερό. Στο μολυσμένο νερό με το ίζημα εμφανίστηκε γρήγορη διασπορά από το νερό, πιθανότατα εξαιτίας της προσρόφησης από το ίζημα. Σε άλλο πείραμα πεδίου χρησιμοποιήθηκαν 2 και 100 mg δραστικής ουσίας /λίτρο σε απιονισμένο ή μολυσμένο νερό χωρίς ίζημα και οι τιμές του  $DT_{50}$  βρέθηκαν  $\leq 28$  μέρες, όταν εκτίθεντο στο ηλιακό φως. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η διασπορά στο μολυσμένο νερό ήταν πιο γρήγορη από ότι στο απιονισμένο νερό. Σε απουσία φωτός καμία διασπορά δεν παρουσιάζεται.

Σε εργαστηριακά πειράματα, 1 mg/l glyphosate σε αποστειρωμένο φυσικό και απιονισμένο νερό έδειξε τιμές  $DT_{50}$  από 4 και >14 μέρες, όταν εκτίθενται σε τεχνητό φως (350-450 nm) και φωτοαντιδραστήρες χωρίς ίζημα (Μονσάντο, 1978). Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ιόντα  $Ca^{+2}$  τα οποία ενεργούν σαν παράγοντες φωτο-ευαισθητοποίησης.

Η φωτοχημική αποικοδόμηση του glyphosate στο έδαφος με ηλιακό φως αποτελεί ασήμαντη πορεία(route) της διασποράς.

Κάτω από τεχνητές συνθήκες φωτός, το glyphosate ουσιαστικά δεν φωτοαποδομείται.

#### 2.5.4.3 Βιοαποικοδόμηση

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά τη βιοαποικοδόμηση του glyphosate και παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφοροποίηση στο βαθμό αποσύνθεσης στο νερό, στο υδατικό ίζημα και στο έδαφος. Η αποικοδόμηση πραγματοποιείται πιο γρήγορα σε αερόβιες παρά αναερόβιες συνθήκες. Ο χρόνος για το 50% της βιοαποικοδόμησης κάτω από εργαστηριακές συνθήκες ποικίλλει από μερικές μέρες έως και 20 περίπου μέρες. Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για βιοαποικοδόμηση κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Η κύρια διαδρομή της βιοαποικοδόμησης του glyphosate παρουσιάζεται να αποτελεί η διάσπαση του χημικού δεσμού C-N για τη δημιουργία του μεταβολίτη του, aminomethylphosphonic acid (AMPA).

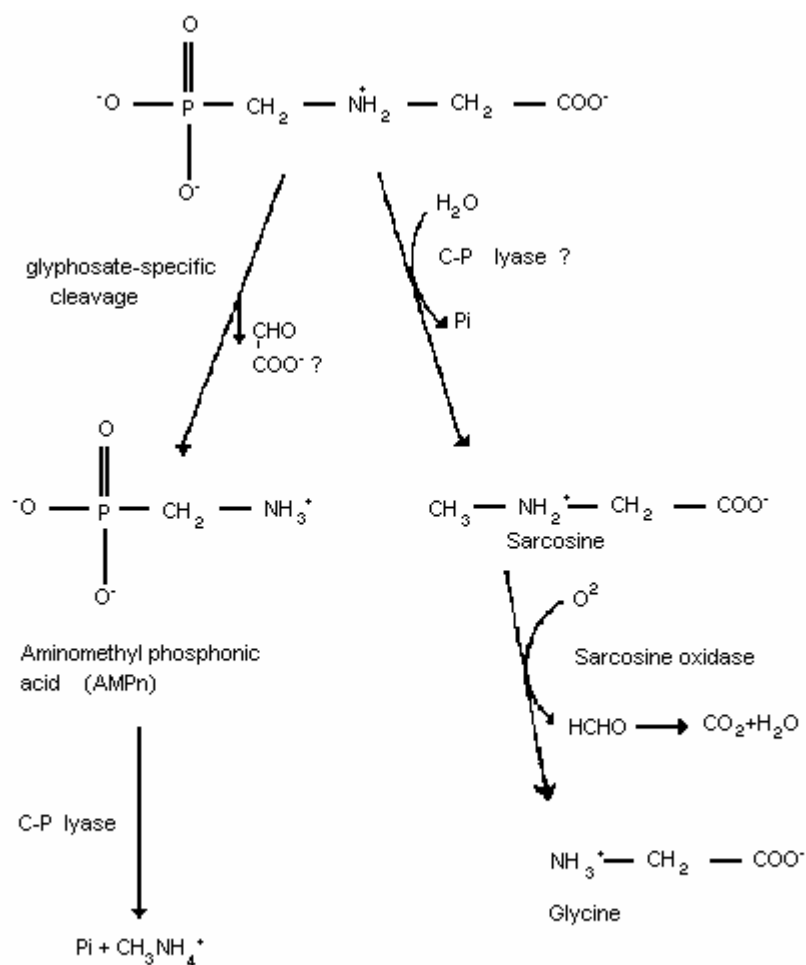
Ωστόσο, μπορεί επίσης να παρουσιαστεί και δεύτερη διαδρομή, με τη διάσπαση του C-P δεσμού (WHO, 1994).

Το glyphosate είναι δυνατό να αποικοδομηθεί από μια σειρά από είδη βακτηρίων. Υπάρχουν ενδείξεις από το πεδίο ότι ο πληθυσμός των βακτηρίων προσαρμόζει τον μεταβολισμό του glyphosate. Η παρουσία του ανόργανου φωσφόρου αναστέλλει την αποικοδόμηση με μερικά, αλλά όχι όλα, τα βακτήρια. Η βιοσυσσώρευση του glyphosate μπορεί να επιδρά στον συµμεταβολισμό.

Ο βαθμός της βιοαποικοδόμησης μπορεί να ποικίλλει σημαντικά και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, όπως τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου, τη θερμοκρασία καθώς και τον τύπο του ιζήματος. Ο χρόνος που απαιτείται για το 50% της αποικοδόμησης του glyphosate σε ολόκληρο το σύστημα ενός πειράματος με νερό και ίζημα είναι  $\leq 14$  μέρες κάτω από αερόβιες συνθήκες, ενώ για αναερόβιες συνθήκες 14-22 μέρες στο εργαστήριο. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε νερό λίμνης, λιγότερο από το 10% της εφαρμοζόμενης ποσότητας είχε ανακτηθεί σε διάστημα 30 ημερών κάτω από αερόβιες συνθήκες και 365 μέρες κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Η ανοργανοποίηση (mineralization) στο έδαφος λαμβάνει χώρα κάτω και από αερόβιες αλλά και αναερόβιες συνθήκες στο εργαστήριο, αν και ο βαθμός διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται κυρίως από το βαθμό αναπνοής του εδάφους καθώς και την θερμοκρασία.

Το glyphosate στο έδαφος αποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς με δύο τρόπους, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Η μία διαδρομή είναι μέσω του σχηματισμού του AMPA. Στη διαδρομή αυτή, το πρώτο βήμα αποτελεί ο διαχωρισμός του δεσμού C-N. Ωστόσο υπάρχει και άλλη πορεία βιοαποικοδόμησης μέσω sarcosine (N-methyl-glycine) και orthophosphate, και ακολουθεί η αποικοδόμηση της sarcosine σε γλυκίνη και μια μονο-ανθρακική μονάδα, που τελικά μπορεί να σχηματίσει CO<sub>2</sub> μέσω φορμαλδεΰδης. Στη διαδρομή αυτή το πρώτο βήμα είναι η διάσπαση του δεσμού C-P (WHO, 1994).



**Εικόνα 2.11 :** Το «μονοπάτι» της αποικοδόμησης του glyphosate στο έδαφος (Liu et al.1991)

Το τμήμα της γεωργικής έρευνας της Μονσάντο (Agricultural Research Department) ισχυρίζεται ότι το glyphosate αποικοδομείται πλήρως και γρήγορα στο έδαφος και στο νερό, γεγονός που αποδεικνύεται αναληθές και ο ισχυρισμός αυτός έχει επαναληφθεί σε πληθώρα κειμένων (Heimen, 2002) .

Το glyphosate αποικοδομείται μόνο από βακτήρια, τα οποία ποικίλλουν σε αριθμό και σε είδος από μέρος σε μέρος και εξαρτάται από το έδαφος. Υπάρχουν βακτήρια που δεν αποικοδομούν το glyphosate και πόσο πλήρης είναι η αποικοδόμηση εξαρτάται από το είδος των βακτηρίων (Weed Science,2002).

Η αποικοδόμηση για το 45 με 48% του glyphosate σε αμώδη εδάφη πραγματοποιείται σε 28 μέρες, (Ruepell, et al., 1977), η οποία σαν μικροβιολογική διαδικασία θεωρείται αργή. Γρήγορη μικροβιολογική αποσύνθεση θεωρείται όταν πραγματοποιείται μέσα σε λίγες ημέρες.

Επιπρόσθετα, για ολόκληρη την αποικοδόμηση του glyphosate απαιτούνται 112 μέρες σε κινούμενη φιάλη καλλιέργειας, που είναι περίπου 4 μήνες (Ruepell, et al., 1977). Ειδικά σε κινούμενη φιάλη, η γρήγορη μικροβιολογική αποσύνθεση δεν χρειάζεται περισσότερο από λίγες ώρες, εφόσον η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει μέγιστη έκθεση του glyphosate στα βακτήρια και η κατάσταση αυτή δεν εμφανίζεται ποτέ στο πεδίο.

Εξαιτίας της αργής αποικοδόμησης, οι μικροβιολόγοι θεωρούν ότι η αποσύνθεση του glyphosate πραγματοποιείται με συμμεταβολισμό, που σημαίνει ότι το glyphosate δεν είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των βακτηρίων. Το γεγονός αυτό καθιστά ικανό το glyphosate να συσσωρεύεται στο έδαφος ακόμα και με την παρουσία βακτηρίων που μπορούν να το αποικοδομήσουν.

Η αναφορά της Μονσάντο παραθέτει επίσης έρευνες από άλλους. Σε μελέτη πεδίου με 11 διαφορετικά εδάφη, διαφόρων τύπων και γεωγραφικών περιοχών, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μισή ποσότητα του glyphosate αποικοδομείται σε διάστημα 2 μηνών κατά μέσο όρο (Ruepell et al., 1977). Η αργή αποικοδόμηση αποδείχθηκε και σε άλλες μελέτες. Χαρακτηριστικό αποτελεί το παράδειγμα σε εδάφη από ζαχαροκάλαμο, που η διάσπαση του glyphosate κατά το ήμισυ ήταν από 18 μέρες έως και 22,8 χρόνια (Nomura et al., 1977).

Μια μεταγενέστερη έρευνα παρουσίασε πως η αποικοδόμηση του glyphosate κατά το ήμισυ ποικίλλει από 18 έως 270 μέρες σε γεωργικά εδάφη, από 14 έως 45 μέρες σε δασικές εκτάσεις και σε μερικές περιπτώσεις από 65 έως 200 μέρες. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα σε διαφορετικά εδάφη συμφωνούν με δεδομένα από πειράματα πεδίου (Heimen, 2002).

## 2.5.5 Βιοσυσσώρευση και Οικοτοξικολογία

Το glyphosate δεν αναμένεται να βιοσυσσωρεύεται, γνωρίζοντας την υψηλή του διαλυτότητα στο νερό και τον ιονικό του χαρακτήρα (WHO, 1994). Αυτό επιβεβαιώνεται από διάφορα πειράματα που έχουν διεξαχθεί στο

εργαστήριο σε διάφορα είδη ψαριών, οστρακόδερμα και σαλιγκάρια(mollusks), καθώς και από πειράματα πεδίου.

Σε στατικό πείραμα χωρίς ίζημα, εκτέθηκε ένα είδος πέστροφας σε 2 mg δραστικής ουσίας/λίτρο για 12 ώρες. Το φιλέτο του ψαριού βρέθηκε να περιέχει 80 µg δραστικής ουσίας/kg και τα αυγά του 60 µg δραστικής ουσίας/kg. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ο παράγοντας βιοσυγκέντρωσης είναι της τάξης του 0,04 για τα φαγώσιμα(edible)μέρη (WHO, 1994).

Σε δασική έκταση, στο Όρεγκον, στις ΗΠΑ εφαρμόστηκε Roundup εναέρια σε αναλογία 3,3 kg δραστικής ουσίας ανά εκτάριο. Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του glyphosate στα θηλαστικά ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με τη συγκέντρωση στο εδαφικό στρώμα. Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση του glyphosate στα σπλάχνα των μικρών φυτοφάγων θηλαστικών ελαττώνεται πιο αργά από ότι στα παμφάγα και σαρκοφάγα μικρά θηλαστικά, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στην μεγαλύτερη κατάποση των μολυσμένων σκουπιδιών. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρέθηκε στα σπλάχνα ενός παμφάγου είδους ελαφιού αμέσως μετά τον ψεκασμό: 5 mg δραστικής ουσίας/kg.

Τα προκαρυωτικά κυανοβακτήρια είναι γενικά πιο ευαίσθητα στις επιδράσεις του glyphosate από τα ευκαρυωτικά άλγη. Παρόμοια συστήματα ενζύμων καθίστανται ανασταλτικά σε μικροοργανισμούς, που θεωρείται ότι είναι υπεύθυνοι για τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου του glyphosate στα ψηλά δέντρα. Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν μερικώς στο πεδίο προέκυψαν ποικίλα αποτελέσματα, αλλά χωρίς σημαντικές επιδράσεις στους πληθυσμούς ή στη σύνθεση τους.

Τα βακτήρια του χώματος σε καλλιέργειες παρουσιάζουν επιδράσεις του glyphosate στη δέσμευση αζώτου, στην αποδέσμευση του αζώτου και στην αζωτοποίηση. Ωστόσο, σε μελέτες πεδίου μετά την εφαρμογή των διαφόρων σκευασμάτων του glyphosate, δεν έχουν σημειωθεί σημαντικές επιδράσεις του Roundup που να αναστέλλουν τον κύκλο του αζώτου. Συγγενικά είδη των βακτηρίων έχουν αποδειχτεί ότι είναι ικανά να αποικοδομήσουν το glyphosate. Η έλλειψη της πληροφόρησης της βιοδιαθεσιμότητας του glyphosate στο έδαφος καθιστά δύσκολο τον συσχετισμό της αξιολόγησης των επιδράσεων του glyphosate στις καλλιέργειες, στην πραγματική έκθεση στο πεδίο.

Κατά τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην καθημερινή γεωργική πράξη, είναι δυνατόν να εμφανιστούν δευτερογενείς επιδράσεις (φυτοτοξικότητα) στο φυτό που δέχεται την επέμβαση του σκευάσματος. Με τον όρο φυτοτοξικότητα εννοείται κυρίως η μερική ή ολική νέκρωση φυτικών οργάνων (φύλλων, καρπών, κλαδιών) και που εξελίσσεται σε ορισμένες περιπτώσεις σε ξήρανση ολόκληρου φυτού. Η φυτοτοξικότητα δεν σχετίζεται πάντα με την δραστική ουσία, αλλά και με τις βοηθητικές ουσίες που είναι απαραίτητες για την παρασκευή του προϊόντος (Πολυράκης, 2003). Υπάρχουν αντικρουόμενες πληροφορίες όσον αφορά την επίδραση του ιζήματος στην φυτοτοξικότητα του glyphosate στα υδρόβια φυτά. Γενικά, το glyphosate θεωρείται σε μεγάλο βαθμό μη αποτελεσματικό στα φυτά όταν προστίθεται στο έδαφος, ενώ είναι αποτελεσματικό ως ζιζανιοκτόνο όταν εφαρμόζεται στο φύλλωμα (WHO, 1994).

Τα δεδομένα από εργαστηριακά πειράματα τοξικότητας απέδειξαν ότι τα σκευάσματα του glyphosate είναι συχνά πιο τοξικά από το τεχνητό glyphosate στους υδρόβιους ασπόνδυλους οργανισμούς. Το εκπληκτικό αποτέλεσμα ότι η προσθήκη αργιλικών σωματιδίων σε πειράματα σε ασπόνδυλους οργανισμούς *Daphnia* αύξησε την τοξικότητα του glyphosate, οφείλεται πιθανότατα στην δέσμευση του ζιζανιοκτόνου από τα σωματίδια. Λίγες μελέτες έχουν διεξαχθεί με την παρουσία ιζήματος. Η αναφερόμενη τοξικότητα του glyphosate είναι, επομένως, δύσκολο να συσχετιστεί σε κατάσταση πεδίου.

Οι μελέτες τοξικότητας για τα ψάρια πραγματοποιούνται γενικά χωρίς ίζημα. Η βιοδιαθεσιμότητα του glyphosate μειώνεται κάτω από τις περισσότερες συνθήκες λόγω της απορρόφησης του στο ίζημα, επομένως δεν αναμένονται τοξικές επιδράσεις. Ωστόσο, αναμένονται τοξικές επιδράσεις λόγω των επιφανειοδιαβρεκτών (surfactants) σε ορισμένα σκευάσματα. Σε μικρότερο βαθμό επηρεάζουν την τοξικότητα το στάδιο ανάπτυξης, το pH, η σκληρότητα του νερού, η θερμοκρασία και η παρουσία τροφής. Δεν έχουν αναφερθεί επιδράσεις στον ρυθμιστικό μηχανισμό οσμωτικής πίεσης (WHO, 1994).

Το glyphosate παρουσιάζει μικρή τοξικότητα στα πουλιά μετά από οξεία στοματικής λήψης ή μικρής διάρκειας έκθεση. Στα θηλαστικά που

εξετάστηκαν εντοπίστηκαν επιδράσεις (απώλεια βάρους σώματος) μόνο μετά από υψηλά επίπεδα δόσεων.

Τα δεδομένα που συγκεντρώθηκαν σχετικά με το Roundup όσον αφορά την οικοτοξικότητα του έχουν συνοπτικά ως εξής :

**Τοξικότητα στην υδάτινη πανίδα, ψάρια**

Ψάρια - *Lepomis macrochirus*:

Οξεία τοξικότητα, 96 ώρες εν κινήσει, LC50: 5,8mg/L

Ψάρια - *Oncorhynchus mykiss*:

Οξεία τοξικότητα, 96 ώρες εν κινήσει, LC50: 8,2 mg/L

**Τοξικότητα στην υδάτινη πανίδα, ασπόνδυλα**

Υδρόβια ασπόνδυλα - *Daphnia magna*:

Οξεία τοξικότητα, 48 ώρες στατικά, EC50:11mg/L

**Τοξικότητα στην υδάτινη πανίδα, φύκη / υδρόβια φυτά**

Φύκη - *Selenastrum capricornutum*:

Οξεία τοξικότητα, 72 ώρες στατικά, ErC50 (ρυθμός ανάπτυξης): 8,0mg/L

Υδρόβια φυτά - *Lemna Minor*:

Οξεία τοξικότητα, 7 ημέρες στατικά, EC50:>6 mg/L

**Τοξικότητα στα πτηνά**

Ορτύκι της Βόρειας Αμερικής - *Colinus virginianus*:

Τοξικότητα στη διατροφή, 5 ημέρες, LC50:>5.620 mg/kg τροφής

Νήσσα πλατύρρυγχος – *Anas platyrhynchos*:

Τοξικότητα στη διατροφή, 5 ημέρες, LC50:>5.620 mg/kg τροφής

**Τοξικότητα στα αρθρόποδα**

Μέλισσα - *Apis mellifera*:

Στοματική χορήγηση/επαφή, 48 ώρες, LD50:>326 μg/μέλισσα

**Τοξικότητα στους οργανισμούς του εδάφους, ασπόνδυλα**

Γαιοσκώληκας - *Eisenia foetida*:

Οξεία τοξικότητα, 14 ημέρες, LC 50:>5.000 mg/kg ξηρού εδάφους

(Πηγή: Monsanto, Europe S.A.)

## 2.6 Όρια Ποιότητας

Η χρήση του glyphosate σαν ζιζανιοκτόνο μπορεί να προκαλέσει την παρουσία υπολειμμάτων στα σπαρτά και στους ιστούς των ζώων και κατ' επέκταση, μέσω της κατανάλωσης τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Ως υπόλειμμα (residue) φυτοπροστατευτικού προϊόντος ορίζεται η ποσότητα του σκευάσματος που μένει στη φυτική ή άλλη επιφάνεια αφού περάσει ορισμένος χρόνος και το απόθεμα υποστεί την επίδραση καιρικών συνθηκών, του φυτού ή άλλου μέσου. Για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, οι προηγμένες χώρες γενικά, έχουν καθορίσει σε εθνικό επίπεδο Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (Maximum Residue Levels) στα διάφορα γεωργικά προϊόντα και έχουν θέσει σε ισχύ ορισμένα νομοθετικά μέτρα με τα οποία ορίζεται ότι γεωργικά προϊόντα εγχώρια ή εισαγόμενα, δεν επιτρέπεται να τεθούν σε κυκλοφορία εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν ότι η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων τα υπερβαίνει (Πολυράκης, 2003).

Η εφαρμογή του Roundup σαν ζιζανιοκτόνο είναι δυνατό να ευθύνεται και για την παρουσία glyphosate στο πόσιμο νερό. Άμεσες καταμετρήσεις της ποσότητας του glyphosate σε πόσιμο νερό και προϊόντα διατροφής δεν έχουν διεξαχθεί. Η μόνη διαθέσιμη πηγή πληροφόρησης προέρχεται από ελεγχόμενες μελέτες υπολειμμάτων. Με τη μορφή τυποποιημένου glyphosate ως ισοπροπυλαμινικό αλάτι σε υδατική μορφή έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες υπολειμμάτων σε λαχανικά, χόρτα, σπορέλαια, γαλακτοκομικά προϊόντα, και άλλα πρωτογενή προϊόντα διατροφής (WHO, 1994).

Σύμφωνα με τα όρια ποιότητας νερού της EPA των Η.Π.Α. τα 0,7 mg/L θεωρείται το μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να παρατηρηθεί στο πόσιμο νερό και στο οποίο δεν αναμένεται αντίκτυπο στην υγεία των καταναλωτών. Πιο συγκεκριμένα, τα όρια ποιότητας πόσιμου νερού που θεωρούνται ασφαλή για βραχυχρόνια έκθεση είναι για βρέφη (περίπου 10 κιλών) που καταναλώνουν 1 λίτρο νερό την ημέρα πάνω από 10ήμερη έκθεση σε 20 mg/L ή για 7χρονη έκθεση σε 1 mg/L (U.S.EPA, 2004).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 778/80 που αφορά την ποιότητα των πόσιμων νερών ορίζει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο (Maximum Permissible

Level, MPL) συγκέντρωσης ενός γεωργικού φαρμάκου στο πόσιμο νερό το 0.1 µg/l (ppb), ενώ το σύνολο των γεωργικών φαρμάκων στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την οδηγία αυτή δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0.5 µg/l. Τα όρια αυτά δεν έχουν τοξικολογική κάλυψη και δεν είναι παρά τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού των μεθόδων ανάλυσης γεωργικών φαρμάκων της δεκαετίας του '80. Η οδηγία αυτή είναι σήμερα σχεδόν είκοσι ετών και παρά τις αντιδράσεις, που έχουν εκφραστεί για την πρακτική της εφαρμογή, παραμένει ακόμα σε ισχύ και σχεδόν όλα τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν ήδη προσαρμόσει το εθνικό τους δίκαιο σύμφωνα με την οδηγία αυτή. Στις Η.Π.Α. και τον Καναδά τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης των γεωργικών φαρμάκων στο νερό στηρίχθηκαν σε τοξικολογικές μελέτες (Μουρκίδου, 2002).

Η ασφαλής ημερήσια απορρόφηση (acceptable daily intake, ADI) για το glyphosate είναι 0,10 mg/kg βάρους σώματος και βασίζεται στη δόση χωρίς επίδραση (no observable effect level, NOEL) που είναι 10 mg/kg βάρους σώματος την ημέρα με δείκτη ασφαλείας 100 (EPA, 1987). Οι υπολογισμοί αυτοί βασίστηκαν σε έρευνα με αρουραίους. Ωστόσο μέχρι το Σεπτέμβριο του 1993 η ασφαλής ημερήσια απορρόφηση ήταν 2 mg/kg βάρους σώματος και αναφέρεται ως «ενδεικτική δόση» (Heimen, 2002).

Η EPA το 1982 έθεσε το μέγιστο όριο του glyphosate για μια σειρά ειδών διατροφής. Η μέγιστη ανεκτή ποσότητα στα περισσότερα προϊόντα άμεσης κατανάλωσης, όπως κρέας, φρούτα ή λαχανικά είναι περίπου 0,2 ppm. Ωστόσο σε προϊόντα με σιτηρά (grain products), τα οποία καταναλώνονται σε μεγαλύτερες ποσότητες, η μέγιστη ανεκτή ποσότητα είναι χαμηλότερη, στα 0,1 ppm. Στην πραγματικότητα τα υπολείμματα στα προϊόντα αυτά συνήθως βρίσκονται να είναι πολύ χαμηλότερα. Σε μελέτες υπολειμμάτων σε ζώα έχουν σημειωθεί μη ανιχνεύσιμα όρια (<0,05 ppm) του glyphosate και του μεταβολίτη του ότι παρουσιάζονται σε τρόφιμα, όπως κρέας, αυγά, γάλα. Χαμηλά όρια εντοπίστηκαν επίσης στο ήπαρ και στο νεφρό και επομένως θεσπίστηκε σαν μέγιστη ανεκτή ποσότητα 0,5 ppm. (Heimen, 2002).

## 2.7 Τοξικότητα και Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

### 2.7.1 Τοξικότητα

Μετά την εφαρμογή, μια ποσότητα από το ζιζανιοκτόνο ενδέχεται να παραμείνει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, γι' αυτό και είναι σημαντική η γνώση της τοξικότητας του. Όταν αναφερόμαστε σε τοξικότητα για τον άνθρωπο ή τα ζώα, γίνεται διάκριση σε:

Οξεία τοξικότητα, τη δυνατότητα δηλαδή μιας χημικής ουσίας να προκαλέσει βλάβη από βραχυχρόνια έκθεση (λιγότερο από 30 μέρες) και

Χρόνια τοξικότητα, την μακροχρόνια έκθεση όπου η τοξική ουσία συσσωρεύεται στο σώμα, κάνοντας την ανάπτυξη και την παρακολούθηση της απόκρισης αρκετά πιο περίπλοκη (Γιδαράκος,2003) .

#### 2.7.1.1 Οξεία τοξικότητα

Για τον καθορισμό της σχετικής τοξικότητας χρησιμοποιείται η τιμή LD<sub>50</sub> (Lethal Dose, δηλαδή θανατηφόρα δόση). Είναι η δόση (ποσότητα) που προκαλεί το θάνατο στο 50% των πειραματόζωων. Μια τιμή LD<sub>50</sub> περιλαμβάνει τα είδη των ζώων που εξετάστηκαν, το μονοπάτι της χημικής διαδρομής, τη χημική καθαρότητα, το επίπεδο δόσης ανά μονάδα βάρους σώματος και το διάστημα εμπιστοσύνης. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή του LD<sub>50</sub> τόσο πιο τοξική είναι η ουσία. Η τοξικότητα εκφράζεται και με την τιμή LC<sub>50</sub> (Lethal Concentration, δηλαδή θανατηφόρα συγκέντρωση) , δηλαδή η συγκέντρωση που προκαλεί το θάνατο στο 50% των πειραματόζωων (Γιδαράκος,2003).

Το glyphosate παρουσιάζει μικρή οξεία τοξικότητα. Το glyphosate αλλά και τα σκευάσματά του προκαλούν από μέτριο έως σοβαρό ερεθισμό του ματιού, αλλά μόνο ελαφρύ δερματικό ερεθισμό. Ούτε το glyphosate αλλά ούτε και τα διάφορα σκευάσματα του προξενούν ευαισθητοποίηση (WHO, 1994) .

Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί για τον προσδιορισμό των τιμών των LD<sub>50</sub> του glyphosate και των σκευασμάτων που το εμπεριέχουν σαν δραστική ουσία των ζιζανιοκτόνων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4 : Οξεία τοξικότητα του glyphosate (Πηγή: EC, 2002)

LD <sub>50</sub> (στοματική λήψη από αρουραίους)	>2000 mg/kg βάρους σώματος
LD <sub>50</sub> (δερματική επαφή αρουραίων)	>2000 mg/kg βάρους σώματος
LC <sub>50</sub> (εισπνοή από αρουραίους)	>5 mg/l αέρα (έκθεση→4 ώρες)
Δερματικός ερεθισμός	Μη ερεθιστικό
Ερεθισμός ματιών	Οξύ: μέτρια έως σοβαρά ερεθιστικό Άλατα: λίγο έως καθόλου ερεθιστικό

### 2.7.1.2 Χρόνια τοξικότητα

Η μακροχρόνια έκθεση ενός οργανισμού (ανθρώπου ή ζώου) στο ζιζανιοκτόνο μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις. Για την αποφυγή τέτοιων επιπτώσεων κρίνεται απαραίτητη η θέσπιση μέγιστων επιτρεπτών ορίων, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Σε ουσίες που συμπεριλαμβάνονται σε νομοθετικές ρυθμίσεις σχετικές με τρόφιμα ή και αναλώσιμα υλικά, ισχύει πρακτικά μία τιμή που χαρακτηρίζει την ποσότητα ως *ασφαλή ημερήσια απορρόφηση* ή όχι, (ADI=accepted daily intake). Η κατώτερη συγκέντρωση κατά την οποία δεν παρουσιάζεται καμία επίπτωση ονομάζεται NOEL (No Observed Effect Level).

Μετά τον υπολογισμό σε πειράματα με ζώα της δόσης χωρίς επίδραση, ορίζεται ένας δείκτης ασφαλείας ανάλογα με το είδος και το μέγεθος των τοξικολογικών στοιχείων ώστε να εξισορροπήσουμε τις υπάρχουσες ανασφάλειες.

- Δείκτης ασφαλείας < 100: εφόσον υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με τον άνθρωπο

- Δείκτης ασφαλείας = 100: εφόσον υπάρχουν αντίστοιχα αρκετές μακράς διάρκειας αναλύσεις για ζώα
- Δείκτης ασφαλείας > 100: εφόσον υπάρχουν ανεπαρκείς τοξικολογικές αναλύσεις

(Γιδαράκος,2003)

Μελέτες μικρής διάρκειας έχουν διεξαχθεί σε διάφορα είδη. Στα ποντίκια αναφέρθηκε αύξηση βάρους σε συκώτι, εγκέφαλο, καρδιά και νεφρό καθώς και καθυστέρηση ανάπτυξης στα 50000 mg/kg.

Σε μελέτες μεγάλης διάρκειας σε αρουραίους και ποντίκια, λίγες τοξικές επιδράσεις παρατηρήθηκαν. Οι επιδράσεις αυτές παρατηρήθηκαν σε σχετικά μεγάλα επίπεδα δόσεων μόνο. Στα ποντίκια το glyphosate προκάλεσε καθυστέρηση ανάπτυξης, υπερτροφία του ηπατικού κυττάρου ή ακόμα και νέκρωση στα 30000 mg/kg μόνο. Στα 5000 και 30000 mg/kg αναφέρθηκε αύξηση στην επιθηλιακή υπερπλασία της ουροδόχου κύστης. Στους αρουραίους η λήψη του glyphosate είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της ανάπτυξης του, την αύξηση βάρους του συκωτιού και γενικότερα παρατηρήθηκαν αλλαγές στο ήπαρ στα 20000 mg/kg μόνο. Οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στα ποντίκια και στους αρουραίους απέδειξαν ότι το glyphosate δεν προκαλεί τερατογεννέσεις ή καρκινογεννέσεις (WHO,1994).

Πίνακας 2.5 : Βραχυχρόνια τοξικότητα (Πηγή: EC, 2002)

Επικίνδυνες επιδράσεις	ήπαρ, γαστρεντερική μεμβράνη, σιελογόνοι αδένες
Κατώτερη δόση χωρίς επίδραση (NOEL) στοματική λήψη	90 μέρες, αρουραίοι:2000ppm(ισοδύναμο με 150 mg/kg βάρους σώματος/μέρα
Κατώτερη δόση χωρίς επίδραση (NOEL) δερματική επαφή	21 μέρες, αρουραίοι: >1000 mg/kg βάρους σώματος/μέρα
Κατώτερη δόση χωρίς επίδραση (NOEL) εισπνοή	2 βδομάδες, αρουραίοι: >3,8 mg/l

Πίνακας 2.6 : Χρόνια τοξικότητα και καρκινογένεσις (Πηγή: EC, 2002)

Επικίνδυνες επιδράσεις	ήπαρ(αύξηση βάρους οργάνου, κλινική χημεία, ιστολογία),σιελογόνοι αδένες(αύξηση βάρους οργάνου, ιστολογία) στομαχική μεμβράνη και επιθήλιο κύστης (ιστολογία), μάτι(καταρράκτης)
Κατώτερη δόση χωρίς επίδραση	2 χρόνια, αρουραίοι: 31 mg/kg βάρους σώματος/μέρα
Καρκινογένεση	καμία ένδειξη καρκινογένεσης

Πίνακας 2.7 : Περίληψη της τοξικότητας (EC, 2002)

	Τιμή	Μελέτη	Δείκτης ασφαλείας
ADI	0,3 mg/kg βάρους σώματος	χρόνιας τοξικότητας σε αρουραίους	100
NOEL	0,2 mg/kg βάρους σώματος/μέρα	τερατογένεσης σε κουνέλια	100
Δερματική απορρόφηση	λιγότερο από 3%		

## 2.7.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Την πρώτη θέση στις δυσμενείς επιδράσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην υγεία του ανθρώπου κατέχουν τα ζιζανιοκτόνα με ποσοστό 46%. Ακολουθούν τα εντομοκτόνα με 31% και τα μυκητοκτόνα με 18%. Το υπόλοιπο 5% αφορά μυοκτόνα, ακαρεοκτόνα και νηματοδοκτόνα (Πολυράκης, 2003).

Όπως προκύπτει από έρευνα του Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με το Ερευνητικό Κέντρο ΓΑΙΑ του Μουσείου Γουλανδρή Φυσικής

Ιστορίας και το Φαρμακευτικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών, τα φυτοφάρμακα επιβαρύνουν την ηπατική και νεφρική λειτουργία των αγροτών κατά τη διάρκεια των καλλιεργητικών περιόδων, ενώ το 89% αυτών βρέθηκε ότι αποβάλλουν ποσότητες ανώτερες των επιτρεπτών. Αναφέρεται ότι ακόμα και αν τα επίπεδα των ηπατικών ενζύμων βρέθηκαν εντός των φυσιολογικών τιμών, παρουσίασαν σταδιακή αύξηση κατά τις καλλιεργητικές περιόδους που φανερώνει τη διέγερση του ήπατος. Όπως επισημαίνει ο αναπληρωτής καθηγητής Ενόργανης Φαρμακευτικής Ανάλυσης του Πανεπιστημίου Πατρών Αντώνης Τσαρμπόπουλος, τα επίπεδα των μεταβολιτών των φυτοφαρμάκων στον οργανισμό των αγροτών ήταν πολύ υψηλά, ιδιαίτερα μετά την παρέλευση 15 ωρών μετά την εργασία τους (Ελευθεροτυπία, 17/6/2005).

Η περίπτωση επίσης των ατυχημάτων στις βιομηχανίες παρασκευής γεωργικών φαρμάκων είναι αξιοπρόσεκτη. Το χειρότερο ίσως ατύχημα στην ιστορία της χημικής βιομηχανίας συνέβη στο Μποπάλ της Ινδίας, το 1984 όπου 2.500 άνθρωποι πέθαναν και 100.000 τραυματίστηκαν, λόγω της μη κατάλληλης αποθήκευσης ουσιών και του μη κατάλληλα εκπαιδευμένου προσωπικού.

#### 2.7.2.1 Οξεία τοξικότητα

Το ζιζανιοκτόνο Roundup που περιέχει τη δραστική ουσία glyphosate παρουσιάζει οξεία τοξικότητα για τον άνθρωπο όταν καταπίνεται τυχαία ή σκόπιμα.

Μη ελεγχόμενες έρευνες έχουν διεξαχθεί και επομένως δεν μπορούν να προσδιοριστούν τα όρια της δόσης χωρίς επίδραση στον άνθρωπο.

Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για να παρουσιαστεί η επίδραση στους εργάτες που εκτίθενται κατά τη διάρκεια της δημιουργίας και της τυποποίησης του glyphosate. Επίσης, δεν παρατηρήθηκαν επιδράσεις σχετικές με το συστατικό σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε ομάδα 5 ατόμων που εφάρμοζαν το συστατικό πριν και μετά την έκθεση για μια βδομάδα.

Η αναφερόμενη ευαισθησία από ξεχωριστά άτομα, μεγαλύτερα των 40 ετών που έλαβαν δια του στόματος ποσότητα Roundup, είναι σημαντική και απαιτεί περισσότερη έρευνα.

Πολλές περιπτώσεις οξείας τοξικότητας με ζιζανιοκτόνα που περιέχουν glyphosate, όπως το Roundup έχουν αναφερθεί. Οι περισσότερες από αυτές ήταν απόπειρες αυτοκτονίας, που είχαν σοβαρές επιπτώσεις ενώ στην έκθεση του ανθρώπου από ατύχημα παρατηρήθηκαν μέτριες επιπτώσεις. Τα τυπικά συμπτώματα ήταν διάβρωση του γαστρεντερικού συστήματος και γαστρεντερική αιμορραγία. Τα υπόλοιπα όργανα προσβάλλονται λιγότερο συχνά (πνεύμονες 23%, ήπαρ 19%, καρδιαγγειακό σύστημα 18%, νεφρό 14%). Σε σπάνιες περιπτώσεις έχει προκληθεί θάνατος ώρες μετά την κατάποση και η ποσότητα του αδιάλυτου Roundup στις περιπτώσεις αυτές ήταν από 85 έως 200 ml. Γενικά, μέτρια συμπτώματα παρατηρούνται σε δόσεις 20 έως 500 ml, ήπια συμπτώματα με 5 έως 150 ml και καθόλου συμπτώματα με 5 έως 50 ml (WHO, 1994).

Η US EPA κατατάσσει το glyphosate στην κατηγορία τοξικότητας III. Τα προϊόντα της κατηγορίας αυτής φέρουν την ταμπέλα «Προειδοποίηση». Ωστόσο, κάποια σκευάσματα του glyphosate ανήκουν στην κατηγορία τοξικότητας I («Κίνδυνος») ή II («Προσοχή- Κίνδυνος») για ερεθισμό στα μάτια ή στο δέρμα. Το glyphosate σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας ανήκει στην κατηγορία οξείας τοξικότητας U: «Προϊόν απίθανο να παρουσιάσει οξεία τοξικότητα όταν χρησιμοποιείται κανονικά». Το glyphosate βρέθηκε ότι είναι ερεθιστικό για τα μάτια και ελαφρώς ερεθιστικό για το δέρμα, όταν εξετάστηκε σε ποντίκια, ενώ η Μονσάντο αναφέρει ότι σκεύασμα παρόμοιο του Roundup (41% ισοπροπυλαμινικό άλας, 8% surfactant και 51% νερό) προκάλεσε σοβαρό ερεθισμό στα μάτια και καταστροφή του ιστού των ματιών, που απαιτούσε περισσότερες από 21 μέρες για να θεραπευθεί. Οι μελέτες σε αρουραίους αποκάλυψαν ότι τα σκευάσματα που περιέχουν glyphosate και επιφανειοδιαβρέκτη POEA (surfactant) προκαλούν πιο σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων από ότι το glyphosate από μόνο του (Pesticide News, 2004).

Η έκθεση των εργατών στις καλλιέργειες σε μικρές ποσότητες Roundup, για παράδειγμα με τρίψιμο του ματιού, έχει αναφερθεί ότι έχει

προκαλέσει πρήξιμο του ματιού, ταχυκαρδίες και υψηλή πίεση ή πρήξιμο του προσώπου, εξαιτίας υπολειμμάτων που μεταφέρονται με τα χέρια από εξοπλισμό με πιθανή διαρροή. Έχει αναφερθεί επίσης διαπότιση από ατύχημα, που προκάλεσε έκζεμα στα χέρια, το οποίο κράτησε δύο μήνες. Μια ασφαλής αποτίμηση περιλαμβάνει ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες χρήσης το Roundup δεν θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, έχει διαγνωστεί περίπτωση οξείας τοξικότητας των πνευμόνων μετά από εισπνοή ατμών που περιέχουν glyphosate και βασίζεται σε κλινικές αποδείξεις. Το 2002 στην Καλιφόρνια, το glyphosate θεωρήθηκε υπεύθυνο για δυσμενείς επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα για τέσσερις σίγουρες και οκτώ πιθανές περιπτώσεις και για επιδράσεις στα μάτια και στο δέρμα σε εργάτες στην καλλιέργεια. Στη Δανία από τις 24 περιπτώσεις ανθρώπων που εκτέθηκαν σε glyphosate μέσω εισπνοής και από τις 42 που εκτέθηκαν μέσω επαφής, τα  $\frac{3}{4}$  ανέπτυξαν συμπτώματα δηλητηρίασης, κυρίως γαστρεντερικά. Στο Ηνωμένο Βασίλειο το glyphosate αποτελεί τα τελευταία χρόνια το πιο συχνό αίτιο περιστατικών δηλητηρίασης.

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο αέριος ψεκασμός μεγάλων εκτάσεων στην Κολομβία, με σκοπό την «αντιμετώπιση των ναρκωτικών» μέσω της καταστροφής της καλλιέργειας κόκας, προκάλεσε την δηλητηρίαση πάνω από 4.000 ανθρώπων και πολλών ζώων στην περιοχή και επιδράσεις στην υγεία πάνω από 35,000 ντόπιων (Pesticide News, 2004).

### 2.7.2.2 Χρόνια τοξικότητα

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε με αρουραίους, που εισέπνευσαν αεροζόλ από το 1/3 διαλυμένου Roundup για μερικές μέρες παρουσιάστηκε ερεθισμός στους ιστούς της ρινικής περιοχής, στην τραχεία και τους πνεύμονες. Σχετικά μεγάλη δόση που εφαρμόστηκε σε δέρμα κουνελιών προκάλεσε μικρού βαθμού δερματικό ερεθισμό, ενώ μικρότερη ποσότητα του τυποποιημένου προϊόντος προκάλεσε δερματικό ερεθισμό, που θεραπεύτηκε σε τέσσερις εβδομάδες. Σε αρουραίους και ποντίκια που εκτέθηκαν σε glyphosate πάνω από τρεις μήνες προκλήθηκε βλάβη στους σιελογόνους

αδένες. Το Roundup έχει αποδειχτεί ότι αναστέλλει την παραγωγή των στεροϊδών ορμονών και αυτό μπορεί να προκαλέσει την απώλεια της γονιμότητας για τους άνδρες.

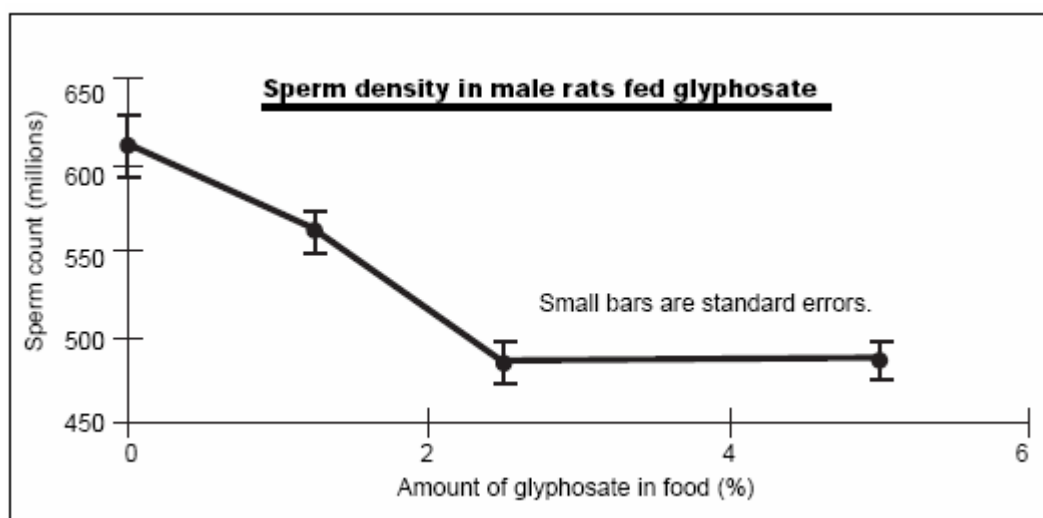
Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε κάμπιες(tadpoles), φάνηκε ότι προκάλεσε ζημιά στο DNA. Σε μελέτη στις ΗΠΑ αποδείχτηκε ότι όταν οι γεωργοί χρησιμοποιούσαν διάφορα φυτοφάρμακα, συμπεριλαμβανομένου του glyphosate, παρατηρήθηκε αυξημένη εμφάνιση περιστατικών λεμφώματος τύπου NHL (Non-Hodgkin's lymphoma). Το NHL αποτελεί κακοήγη όγκο του λεμφοειδούς ιστού και έχει παρατηρηθεί μια σημαντική σχέση του NHL και της έκθεσης σε glyphosate στη Σουηδία.

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ζώα για 13 εβδομάδες παρουσιάστηκαν ποικίλες επιδράσεις. Στα πειράματα αυτά, που διεξήχθησαν από το Εθνικό Πρόγραμμα Τοξικολογίας (National Toxicology Program,NTP) παρατηρήθηκε βλάβη στους σιελογόνους αδένες σε όλες τις δόσεις που δόθηκαν στους αρουραίους (200-3400 mg/kg τη μέρα). Επίσης, περαιτέρω μελέτες του NTP απέδειξαν ότι το glyphosate επέδρασε και στο ήπαρ. Πιο συγκεκριμένα αύξησε το στεροϊδές οξύ της χολής, και παρατηρήθηκαν αλλαγές βάρους στο νεφρό, στο ήπαρ και στον θύμο αδέν. (Pesticide News,2004)

Το glyphosate είναι επίσης τοξικό και στις μακρόχρονες μελέτες. Οι δυσμενείς επιδράσεις που παρατηρήθηκαν σε έρευνες, στις οποίες χορηγήθηκε glyphosate σε ποντίκια είναι οι εξής: μείωση βάρους σώματος, υπερβολική αύξηση ιδιαίτερων κυττάρων στο ήπαρ, καταστροφή των ίδιων κυττάρων στο ήπαρ, και χρόνιο ερεθισμό του νεφρού. Οι επιδράσεις ήταν σημαντικές μόνο στα αρσενικά και σε πολύ μεγάλες δόσεις (4800 mg/kg βάρους σώματος την ημέρα). Στα θηλυκά εμφανίστηκε υπερβολική αύξηση κάποιων κυττάρων στο νεφρό. Σε χαμηλότερες δόσεις (814 βάρους σώματος την ημέρα) παρατηρήθηκε υπερβολική διαίρεση κυττάρων στην ουροδόχο κύστη.

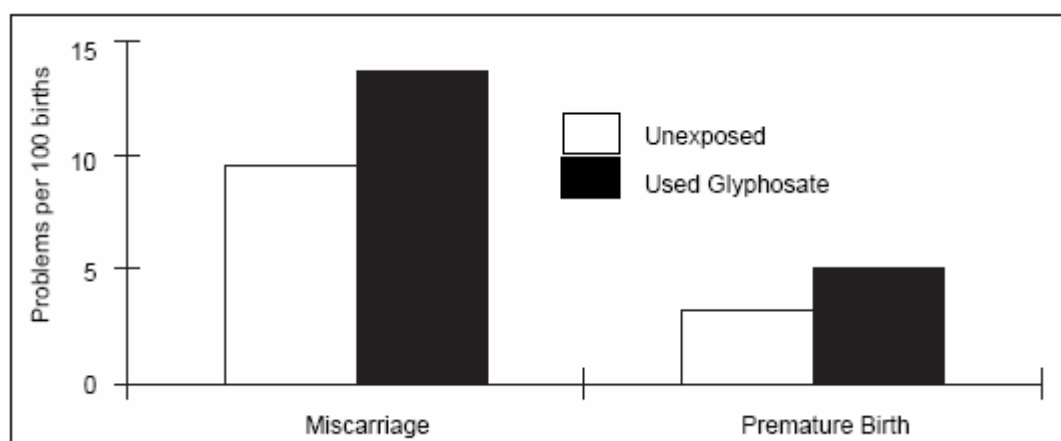
Σε παρόμοιες μελέτες με αρουραίους παρατηρήθηκαν οι ακόλουθες επιδράσεις: απώλεια βάρους σώματος στα θηλυκά, αυξημένα περιστατικά καταρράκτη και καταστροφή του κερατοειδούς του ματιού στα αρσενικά. Οι επιδράσεις ήταν σημαντικές στη χορήγηση υψηλών δόσεων (900-1200 mg/kg βάρους σώματος), ενώ σε μικρότερες δόσεις παρατηρήθηκε ερεθισμός της μεμβράνης του στομάχου και στα δύο φύλα (Journal of Pesticide Reform, 1998).

Η έκθεση σε glyphosate έχει συνδεθεί με προβλήματα στην αναπαραγωγική ικανότητα τόσο των ανδρών όσο και των γυναικών. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Οντάριο του Καναδά βρέθηκε ότι οι αγρότες που χρησιμοποιούσαν glyphosate παρουσίασαν αυξημένα προβλήματα εγκυμοσύνης, αποβολές, πρόωρες γέννες και σε εργαστηριακές μελέτες σε αρουραίους παρατηρήθηκε καταστολή της σπερματογένεσης, όπως παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.12 και 2.13.



**Εικόνα 2.12 :** Επίδραση του glyphosate στην αναπαραγωγική ικανότητα

(Πηγή: Journal of Pesticide Reform, 1998)



**Εικόνα 2.13 :** Προβλήματα εγκυμοσύνης των αγροτών που χρησιμοποιούν glyphosate (Πηγή: Journal of Pesticide Reform, 1998)

Το ενδεχόμενο ότι το glyphosate μπορεί να προκαλεί καρκίνο αποτελεί ένα επίμαχο θέμα από τότε που πραγματοποιήθηκαν και αναλύθηκαν οι πρώτες μελέτες σε πειραματόζωα στις αρχές του 1980. Στην πρώτη μελέτη (1979-1981) παρατηρήθηκε αύξηση όγκου στους όρχεις στους αρσενικούς αρουραίους καθώς επίσης και αύξηση συχνότητας θηροειδούς καρκίνου στους θηλυκούς. Κατόπιν (1983) εντοπίστηκε αύξηση συχνότητας όγκου στο νεφρό στα αρσενικά και μεταγενέστερα αύξηση του αριθμού περιστατικών όγκου στο πάγκρεας και στο ήπαρ.

Η αύξηση περιστατικών όγκου, όπως περιγράφεται παραπάνω δεν θεωρείται σχετική του συστατικού σύμφωνα με την EPA ("not considered compound-related"). Όσον αφορά τον παρατηρούμενο όγκο στους όρχεις, η EPA δέχεται την ερμηνεία ενός παθολόγου, ο οποίος υποστηρίζει ότι το περιστατικό στα τροφοδοτούμενα ζώα (12%) είναι παρόμοιο με άλλες μελέτες τροφοδοσίας, αλλά όχι με glyphosate (4,5%). Όσον αφορά τον θηροειδή καρκίνο, η EPA υποστηρίζει ότι δεν είναι δυνατό να διακρίνεις μεταξύ καρκίνου και όγκου αυτού του τύπου, έτσι ώστε να συνδυαστούν τα περιστατικά. Για τον όγκο στο νεφρό, επανεξέτασαν τμήμα του ιστού του νεφρού και βρίσκοντας ένα επιπλέον όγκο σε μη τροφοδοτούμενο ποντίκι, χάθηκε στατιστικά η σπουδαιότητά του και εκτός από αυτό ο παθολόγος της EPA δήλωσε ότι η προκείμενη βλάβη δεν ήταν στην πραγματικότητα όγκος. Για τον όγκο στο ήπαρ και το θυροειδή, η EPA υποστήριξε ότι συγκριτικά τα περιστατικά μεταξύ τροφοδοτούμενων και μη ζώων ήταν στατιστικά ασήμαντα καθώς επίσης και ότι δεν υπήρχε εξέλιξη σε κακοήγη όγκο (Journal of Pesticide Reform, 1998).

Έτσι, η EPA κατέληξε ότι το glyphosate πρέπει να κατηγοριοποιηθεί ως μη καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Πρόσθεσε ότι αυτή η κατάταξη βασίζεται στις μέχρι τώρα ενδείξεις και δεν θα πρέπει να ερμηνευθεί ως οριστική και ότι δεν είναι καρκινογόνο κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες.

Δεν υπάρχουν διαθέσιμες έρευνες από το National Toxicology Program (NTP) που να αξιολογούν πιθανή καρκινογένεση του Roundup και χωρίς τέτοιες μελέτες η σύνδεση του με καρκινογένεσεις είναι ακόμα άγνωστη.

Η μεταλλαξογένεση (ο σχηματισμός μιας μετάλλαξης) περιλαμβάνει φυσική αλλαγή στα χρωμοσώματα ή μια βιοχημική αλλαγή στα γονίδια. (Γιδαράκος, 2003)

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και το Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας της Μονσάντο στην Ευρώπη, το Roundup αποτελεί ένα μη μεταλλαξιγενές σκεύασμα, ωστόσο σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορους οργανισμούς παρουσιάστηκε ότι τα προϊόντα που εμπεριέχουν glyphosate είναι δυνατό να προκαλέσουν γενετικές βλάβες (Journal of Pesticide Reform, 1998).

Συνοπτικά τα συμπτώματα που είναι δυνατό να προκληθούν μετά από έκθεση στο glyphosate παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8.

**Πίνακας 2.8 :** Συνοπτικά, τα συμπτώματα ακούσιας έκθεσης στο glyphosate  
(Πηγή: Journal of Pesticide Reform, 1998)

**Συμπτώματα ακούσιας έκθεσης  
στο glyphosate**

ερεθισμός στα μάτια  
πόνος στα μάτια  
τσούξιμο στα μάτια  
θαμπή όραση  
φλεγμονή στα μάτια(επιπεφυκίτιδα)  
πρησμένα μάτια, πρόσωπο  
αιμωδίαση(μούδιασμα) προσώπου  
καούρα στο δέρμα  
φαγούρα στο δέρμα  
φουσκάλες  
εξάνθημα στο δέρμα  
ταχυπαλμία  
πόνος στο στήθος  
δυσκολία στην αναπνοή  
κάψιμο στο στήθος και το λαιμό  
ίλιγγος  
πονοκέφαλος  
ναυτία  
διάρροια

**Πίνακας 2.8 :** Συνοπτικά, τα συμπτώματα ακούσιας έκθεσης στο glyphosate  
(Πηγή: Journal of Pesticide Reform, 1998)

## Κεφάλαιο 3

### Χημεία Εδάφους

#### 3.1 Έδαφος- Γενικά

Τα εδάφη κατά κανόνα προέρχονται από τη μηχανική και χημική αποσύνθεση των πετρωμάτων και αποτελούνται από τρεις διαφορετικές φάσεις :

- τους στερεούς κόκκους
- το νερό σε διάφορες μορφές και καταστάσεις και
- τον περιεχόμενο αέρα.

Οι στερεοί ορυκτοί κόκκοι ποικίλλουν όσον αφορά το μέγεθος, το σχήμα και τη σύστασή τους. Το μέγεθος κυμαίνεται από λίγα εκατοστά όταν πρόκειται για κροκάλες ή χάλικες μέχρι την τάξη του μικρού ή κλάσματός του όταν πρόκειται για σωματίδια αργιλικών ορυκτών. Η μείωση του μεγέθους έχει ως συνέπεια την αύξηση της ανηγμένης ανά μονάδα βάρους εξωτερικής επιφάνειας των κόκκων. Επακόλουθο της τελευταίας παρατήρησης είναι ότι τα λεπτόκοκκα εδάφη έχοντας μεγαλύτερη επιφάνεια, έχουν την ικανότητα προσρόφησης περισσότερου νερού, ο ρόλος του οποίου γίνεται πολύ σημαντικός.

Στα περισσότερα είδη εδαφών τα πιο συνήθη ορυκτά είναι κατά σειρά τα εξής :

Μη-αργιλικά (επικρατούν στις άμμους και στις ιλείς)

- Χαλαζίας
- Ασριοι
- Μαρμαρύγιες
- Πυροξενίτης
- Αμφιβολίτηης

- Δολομίτης
- Οξείδια σιδήρου/αργιλίου

Αργιλικά (επικρατούν στις αργίλους)

- Καολινίτης
- Μοντοριλλονίτητης
- Ιλλίτης
- Χλωρίτης
- Βερμικουλίτης

Τα αργιλικά σωματίδια είναι λεπτά και πλακόμορφα και αποτελούνται διστρωματικούς τριστρωματικούς φυλλοειδείς σχηματισμούς πυριτικών τετραέδρων και αργιλικών οκταέδρων.

Η κρυσταλλική δομή των σωματιδίων και η υπεροχή του αρνητικού φορτίου στις δύο βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται, την πυριτική και την αργιλική, έχουν ως αποτέλεσμα η ελεύθερη επιφάνεια των σωματιδίων να είναι φορτισμένη αρνητικά. Τον χώρο μεταξύ των σωματιδίων καταλαμβάνουν τα μόρια του ύδατος, είτε αποκλειστικά στα κορεσμένα εδάφη είτε εν μέρει στα ακόρεστα, τα οποία συμπεριφέρονται ως δίπολα, με αρνητικό πόλο το άτομο του οξυγόνου και θετικό τα δύο άτομα του υδρογόνου.

Η σύγχρονη παρουσία των αρνητικά φορτισμένων αργιλικών σωματιδίων, των διπόλων του νερού και των διάσπαρτων κατιόντων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη στην επαφή και το περιβάλλον των σωματιδίων ηλεκτρομοριακών δυνάμεων, οι οποίες έλκουν και συγκρατούν τα δίπολα του νερού σχηματίζοντας γύρω από τα σωματίδια μικρού εύρους στοιβάδα. Η στοιβάδα διακρίνεται σε δύο ζώνες: Η εν επαφή με το σωματίδιο ζώνη, της οποίας το πάχος έχει εκτιμηθεί περίπου ίσο με 10Å, χαρακτηρίζεται γενικά από πολύ ισχυρές ηλεκτρομοριακές δυνάμεις, οι οποίες εξασθενούν με την απόσταση από την επιφάνεια των πλευρών των σωματιδίων και επιβάλλουν στα δίπολα έναν αυστηρό προσανατολισμό. Οι δυνάμεις αυτές είναι τόσο ισχυρές ώστε να μην είναι δυνατή η απομάκρυνση του προσροφημένου νερού από τυχόν επιβολή εξωτερικής φόρτισης ανηγμένου μεγέθους. Η τυχόν παρουσία κατιόντων που έλκονται και δένονται πολύ ισχυρά στο σωματίδιο, δημιουργεί αναταραχή και διατάραξη της κανονικότητας της διάταξης. Η δεύτερη εξωτερική στοιβάδα έχει γενικά μεγαλύτερο πάχος και χαρακτηρίζεται

από πιο ασθενείς δυνάμεις και από πιο άτακτη διάταξη των διπόλων του νερού. Εκτός της διπλής στοιβάδας της οποίας το πάχος είναι περίπου ίσο με 0,5μm, το νερό καλείται ελεύθερο ή νερό βαρύτητας και η κίνησης του καθορίζεται και επηρεάζεται από τυχόν ύπαρξη υδραυλικής βαθμίδας ή από το φαινόμενο της τριχοειδούς ανύψωσης (Τσότσος,1991).

### 3.2 Ιδιότητες Επιφάνειας Εδάφους

Για την μελέτη της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος κρίνεται απαραίτητη η κατανόηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του εδαφικού υλικού.

Πιο συγκεκριμένα, το σύνολο της επιφάνειας όλων των επιμέρους στερεών συστατικών του εδάφους καλείται ειδική επιφάνεια των ιζημάτων, που εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας ανά γραμμάριο εδάφους. Η ειδική επιφάνεια των εδαφών ποικίλει λόγω των διαφορών στην ορυκτολογική τους σύσταση, την κοκκομετρία και την ποσότητα της οργανικής ουσίας που περιέχουν. Η ικανότητα προσρόφησης των εδαφών σχετίζεται ισχυρά με την ειδική τους επιφάνεια, αφού το επιφανειακό φορτίο είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ειδική επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Επίσης η ισχυρή αυτή συσχέτιση προκύπτει από την ύπαρξη των ενεργών ομάδων που αντιδρούν με τα διάφορα ιόντα και προκαλούν τις αντιδράσεις προσρόφησης (Ιωάννου, 2001).

Η αντίδραση της επιφάνειας με ένα μόριο ή ιόν που περιέχεται στην υγρή φάση η οποία έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας σταθερής μοριακής οντότητας, η οποία ονομάζεται σύμπλοκο επιφάνειας. Τα σημεία της επιφάνειας των εδαφικών σωματιδίων στα οποία λαμβάνει χώρα η συμπλοκοποίηση ονομάζονται ενεργές ομάδες επιφάνειας.

Βασική παράμετρος για την εκτίμηση του δυναμικού επιφάνειας του εδάφους αποτελεί το επιφανειακό φορτίο. Το φορτίο επιφάνειας οφείλεται στον ιονισμό των ομάδων της επιφάνειας των εδαφών με αποτέλεσμα να εμφανίζεται είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια τους, το οποίο μπορεί να είναι μόνιμο ή μεταβαλλόμενο. Το επιφανειακό φορτίο μπορεί να

δημιουργηθεί λόγω ατελειών της κρυσταλλικής δομής της στερεάς επιφάνειας και λόγω ισόμορφης αντικατάστασης στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. Μπορεί επίσης να δημιουργηθεί από χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι στερεές επιφάνειες περιλαμβάνουν ενεργές ομάδες που δύνανται να ιονιστούν, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την υδροξυλομάδα. Το φορτίο των σωματιδίων αυτών εξαρτάται από τον βαθμό ιονισμού (αποβολή και πρόσληψη πρωτονίων) και συνεπώς και από το pH. Τα περισσότερα οξείδια και υδροξείδια επιδεικνύουν αμφοτερικό χαρακτήρα, δηλαδή ανάλογα με τις συνθήκες οξύτητας (pH) που επικρατούν συμπεριφέρονται σαν οξέα ή βάσεις, δηλαδή σε χαμηλές τιμές pH υπερισχύει το θετικό φορτίο στην επιφάνεια, ενώ σε υψηλές τιμές η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά. Το επιφανειακό φορτίο καθορίζεται επίσης από το σημείο μηδενικού φορτίου ( $pH_{PZC}$ , point of zero charge). Όταν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από το  $pH_{PZC}$ , τότε η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, ενώ όταν είναι μικρότερο, η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη (Νικολαΐδης, 2005) .

### 3.3 Προσρόφηση/Εκρόφηση

Η κινητικότητα ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προσρόφηση και εκρόφηση του στο έδαφος.

Όπως προαναφέραμε, οι επιφάνειες των στερεών ουσιών είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, καθώς τα άτομα ή τα ιόντα τους είναι μονόπλευρα κεκορεσμένα. Απομένουν έτσι ελεύθερες μονάδες συγγένειας στις επιφάνειες ή διεπιφάνειες των στερεών που μπορούν να συγκρατήσουν ισχυρά άτομα ή μόρια άλλων ουσιών που βρίσκονται με αυτά σε επαφή. Το φαινόμενο αυτό της συγκράτησης στις επιφάνειες των στερεών ατόμων, μορίων και ιόντων άλλων ουσιών ονομάζεται προσρόφηση. Η προσρόφηση είναι από τις κυριότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα εδάφη. Η ένταση της προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητες της ουσίας, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και την περιεχόμενη οργανική ουσία στο έδαφος.

Μια περίπτωση προσρόφησης είναι η αντίδραση της ανταλλαγής κατιόντων, η οποία είναι πολύ σημαντική στα εδάφη και στις καλλιέργειες. Η διαφορά μεταξύ ιοντοανταλλαγής και προσρόφησης έγκειται στο ότι η πρώτη αντίδραση υπάρχει λόγω μόνιμων επιφανειακών φορτίων, ενώ η δεύτερη λόγω μεταβλητών επιφανειακών φορτίων. Η ιοντοανταλλαγή είναι ένα είδος φαινομένου προσρόφησης/εκρόφησης που εφαρμόζεται κυρίως σε υλικά με πλέγμα πόρων που περιέχει σταθερά φορτία. Τα αργιλικά ορυκτά είναι οι συχνότεροι ιοντοεναλλάκτες. Τα προσροφημένα στις φορτισμένες επιφάνειες κατιόντα μπορούν να εναλλάσσονται ποσοτικά με κατιόντα του εδαφικού δείγματος. Η διεργασία της εναλλαγής είναι αμφίδρομη και στοιχειομετρική (Κιζλάρη, 2004) .

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity) των εδαφών είναι η ποσότητα των κατιόντων που μπορούν αντιστρέψιμα να προσροφηθούν ανά μονάδα βάρους εδάφους (Νικολαΐδης, 2005) .

Για την πρόβλεψη της κινητικότητας και της «τύχης» των γεωργικών φαρμάκων και γενικότερα των ρύπων στο έδαφος καθώς και για την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών εξυγίανσης κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της εκρόφησης. Η διαδικασία της εκρόφησης είναι σημαντική για εδάφη που είναι ρυπασμένα, καθώς μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την κίνηση του ρύπου. Πιο συγκεκριμένα, αν η εκρόφηση αποτελεί μια ταχεία διαδικασία είναι πιθανό να μεταφερθεί και να ρυπάνει το υπόγειο νερό, καθιστώντας ταυτόχρονα πιο εύκολη τη διαδικασία απορρύπανσης του. Αντίθετα, αν ο ρύπος είναι ισχυρά προσδεσμένος στο έδαφος, η διαδικασία της εκρόφησης είναι εξαιρετικά αργή, λαμβάνει χώρα ελάχιστη εκρόφηση και ταυτόχρονα δεν αποτελεί σημαντική απειλή για το υπόγειο νερό (Sparks, 1995).

### 3.4 Συντελεστής Προσρόφησης/Εκρόφησης, $K_d$

Μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην αποτίμηση της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος είναι η κατανομή ανάμεσα στη

στερεή και υγρή φάση του εδάφους. Η κατανομή αυτή αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα καθώς οι τύποι του εδάφους στο περιβάλλον ποικίλλουν πάρα πολύ. Μια πρώτη εκτίμηση επιτυγχάνεται με την μέτρηση του γραμμικού συντελεστή προσρόφησης,  $K_d$ . Ο συντελεστής  $K_d$  δίνεται από τη σχέση:

$$K_d = \frac{q_e}{C}$$

όπου  $q_e$ , η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στην επιφάνεια του εδάφους και  $C$ , η συγκέντρωση του στο διάλυμα.

Ο συντελεστής  $K_d$  διαφέρει σημαντικά (σε τάξεις μεγέθους), αλλά σε γενικές γραμμές σχετίζεται γραμμικά με το κλάσμα οργανικού άνθρακα στο έδαφος. Στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου οφείλεται στην κατανομή του στην οργανική ύλη και όχι σε κάποια άλλη ειδική αλληλεπίδραση με την ανόργανη επιφάνεια. Έτσι, ο γραμμικός συντελεστής προσρόφησης κανονικοποιείται για να λάβει υπ' όψιν το διαφορετικό περιεχόμενο οργανικού άνθρακα και οι τιμές  $K_d$  εκφράζονται ανά μονάδα οργανικού άνθρακα σαν  $K_{oc}$  και ισχύει η σχέση:

$$K_{oc} = 100K_d / (\text{οργανικός άνθρακας})$$

Ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα,  $K_{oc}$  μετράται σε μονάδες  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Ουσίες με τιμές  $K_{oc} < 50$  παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα, αυτές που έχουν τιμές μεταξύ 150 και 500 παρουσιάζουν μέτρια κινητικότητα, ενώ τιμές  $> 2000$  συνεπάγονται μικρή κινητικότητα.

Οι τιμές του glyphosate για το  $K_d$  και  $K_{oc}$  όπως προέκυψαν από διάφορες μελέτες παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.5.3.

## 3.4 Μελέτες

### 3.4.1 Εκχύλιση

Το glyphosate αποτελεί ένα διπολικό ιόν με τιμές  $pK_a$  2.0, 2.6, 5.6 και 10.6. Σε τιμές  $pH$  από 2 και κάτω έχει θετική φόρτιση, από 2 μέχρι 2.6

μηδενική φόρτιση( $pH_{ZPC}$ , pH of zero point charge) και από 2.6 και πάνω έχει αρνητική φόρτιση που αυξάνει με την αύξηση της τιμής του pH. Τα περισσότερα οξείδια είναι επίσης διπολικά ιόντα και έχουν ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων.

Σύμφωνα με τις παραπάνω ιδιότητες , αναμένεται λιγότερη ιονανταλλαγή μεταξύ glyphosate και αργιλικού εδάφους, διότι σε πολύ όξινες συνθήκες και το glyphosate και η άργιλος φορτίζονται θετικά, οπότε απωθούν το ένα το άλλο και σε αλκαλικές συνθήκες φορτίζονται αρνητικά και απωθούνται επίσης. Επιπρόσθετα αναμένεται μεγαλύτερη έλξη σε ενδιάμεσες συνθήκες pH. Ωστόσο δεν παρατηρήθηκαν τα φαινόμενα αυτά, καθώς υπήρξε άμεση σχέση μεταξύ pH και εκχύλισης του glyphosate για τα περισσότερα αργιλικά εδάφη. Σε μικρές τιμές pH το glyphosate συγκρατείται από το υδροξείδιο δεσμευόμενο από την υδατική του επιφάνεια. Επίσης τα διαχωριζόμενα σύμπλοκα του  $Fe^{3+}$  και  $Al^{3+}$  μπορούν να ερμηνεύσουν την αύξηση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες. (Miles and Moye, 1988)

### 3.4.2 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο σύστημα του εδάφους. (Hansley et al, 1978). Η προσρόφηση του glyphosate έχει ερευνηθεί σε διάφορα είδη εδάφους, αλλά οι αναφορές αυτές ποικίλλουν λόγω των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των εδαφών, της διαφοράς στην αναλογία και της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιείται.

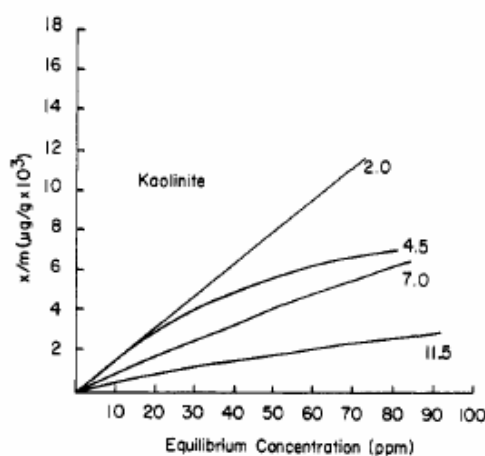
Η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου glyphosate στο έδαφος περιγράφηκε αρχικά από τον Sprankle et al (1975), ο οποίος αναφέρει ότι το glyphosate προσροφάται πιο έντονα σε αργιλικά παρά σε αμμώδη εδάφη. Με προσθήκη κατιόντων σε άργιλο (μπεντονίτη) αποδείχθηκε αύξηση της προσρόφησης του glyphosate με τη σειρά που ακολουθεί :  $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{3+} < Al^{2+}$ . Τα κατιόντα βοηθούν στη δημιουργία νέων θέσεων προσρόφησης στα αργιλικά εδάφη. Επίσης μελέτηθηκε (Hensley et al , 1978), η επίδραση των κατιόντων στη συμπεριφορά του glyphosate στο έδαφος και κατέληξαν ότι η

αδρανοποίηση του glyphosate από τα κορεσμένα εδάφη σε  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Al}^{3+}$  προκαλείται από την χηλική επίδραση του glyphosate. Οι Shoval & Yariv (1979), χρησιμοποιώντας κορεσμένα εδάφη μοντοριλλονίτη σε  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Al}^{3+}$  ερεύνησαν διάφορα σύμπλοκα κατιόντων του glyphosate με υπέρυθρη φασματοφωτομετρία και κατέληξαν ότι τα κατιόντα σχηματίζονται στα διάκενα της επιφάνειας των αργιλικών εδαφών.

Οι Miles and Moye (1986), με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας, αναφέρουν ότι η προσρόφηση του glyphosate μεταβάλλεται αντίστροφα με το pH και ότι ο μηχανισμός ανταλλαγής κατιόντων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία προσρόφησης του glyphosate σε κορεσμένα αργιλικά εδάφη.

Η προσρόφηση του glyphosate σε αργιλικά εδάφη ποικίλλει με την αλλαγή του pH. Γενικά, όσο το pH αυξάνεται, η προσρόφηση του glyphosate μειώνεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μειωμένη αλληλεπίδραση καθώς και η άργιλος και το glyphosate φορτίζονται αρνητικά.

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης σε διαφορετικά pH σε έδαφος καολινίτη.

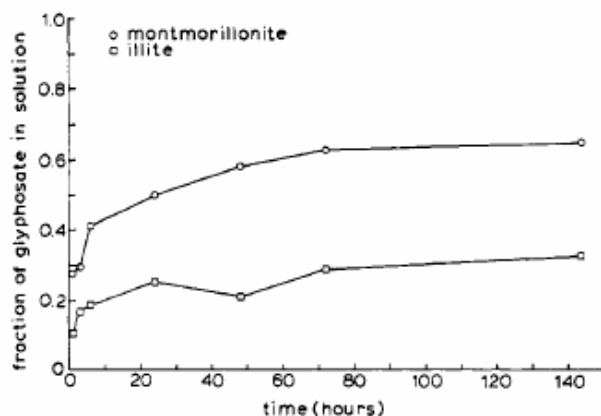


Εικόνα 3.1 : Ισόθερμες προσρόφησης του glyphosate σε διαφορετικά pH 2.0, 4.5, 7.0, 11.5 σε καολινίτη (Πηγή: McConnell & Hossner, 1985)

### 3.4.3 Εκρόφηση

Τα πειράματα που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό της ποσότητας εκρόφησης του glyphosate από διάφορους τύπους εδαφούς έδειξαν ότι τα περισσότερα συστήματα έρχονταν σε ισορροπία σε 6 ή και λιγότερες ώρες.

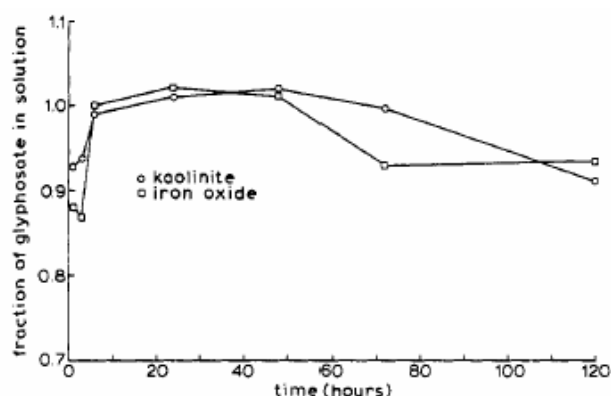
Εξαίρεση αποτέλεσε η εκρόφηση του glyphosate από μοντμοριλλονίτη και ιλλίτη σε απιονισμένο νερό, όπου η συγκέντρωση αυξανόταν ακόμα μετά από 140 ώρες, ωστόσο οι αλλαγές ήταν μικρές μετά από 72 ώρες (Γράφημα 3.1).



**Γράφημα 3.1 :** Κινητική εκρόφησης του glyphosate από μοντμοριλλονίτη και ιλλίτη σε απιονισμένο νερό

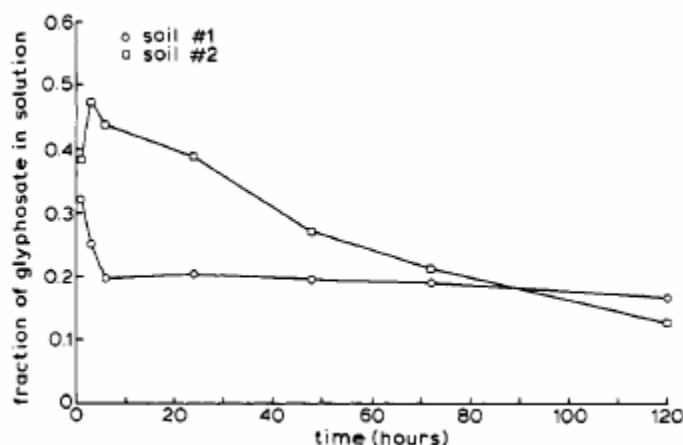
Σύμφωνα με τις γραφικές παραστάσεις η διαδικασία εκρόφησης πραγματοποιείται σε δύο βήματα : αρχικά μια γρήγορη (ανταλλαγή) του «ευμετάβλητου» glyphosate που ακολουθείται από μια πιο αργή του «ευσταθούς» ή ισχυρά δεσμευόμενου ζιζανιοκτόνου.

Περισσότερες ενδείξεις ότι η ισορροπία δεν επιτυγχάνεται γρήγορα παρατηρήθηκε στη συμπεριφορά του glyphosate σε καολινίτη και οξείδιο του σιδήρου σε αλκαλικές συνθήκες (Γράφημα 3.2). Η συγκέντρωση ισορροπίας επιτεύχθηκε περίπου σε 24 ώρες, αλλά μετά από 48 ώρες οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν, υποδηλώνοντας εκ νέου ρόφηση ή αποικοδόμηση του ζιζανιοκτόνου (απώλεια ως  $\text{CO}_2$ ).



Γράφημα 3.2 : Κινητική εκρόφησης του glyphosate από καολινίτη και οξείδιο του σιδήρου σε 0,1M KOH

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε επίσης σε δύο δείγματα εδάφους(ειδικά στο δείγμα 2) σε αλκαλικές συνθήκες (Γράφημα 3.3). Η μικροβιακή αποικοδόμηση είναι απίθανη για την άργιλο, διότι δεν υπήρξε βραδεία φάση της ανάπτυξης μικροβίων .Η εκ νέου προσρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί καθώς μπορούν να αλλάξουν με το χρόνο οι ξηρές συνθήκες περιβάλλοντος της άργιλου (π.χ. ενυδάτωση).



Γράφημα 3.3 : Κινητική εκρόφησης του glyphosate από δύο δείγματα εδάφους ιλύος σε 0,1M KOH

## Κεφάλαιο 4

### Πειραματικό μέρος

#### 4.1 Περιοχή μελέτης

Η περιοχή που επιλέχθηκε για να γίνει η μελέτη είναι ο Στύλος, στο Δήμο Αρμένων που βρίσκεται ανατολικά του Νομού Χανίων στην Κρήτη. Η περιοχή βρίσκεται στην υδρολογική λεκάνη απορροής του ποταμού Κοιλιάρη. Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας έχει εκτιμηθεί ότι το 58% (101 km<sup>2</sup>) των συνολικών χρήσεων γης των κοινοτήτων της περιοχής (της λεκάνης απορροής) χαρακτηρίζονται ως βοσκότοποι ( δημόσιοι ή ιδιωτικοί ), το 29,4% (51km<sup>2</sup>) ως καλλιεργούμενες εκτάσεις, το 2,8% (5 km<sup>2</sup>) οικιστικές περιοχές και δρόμοι, 8,5% (14,8 km<sup>2</sup>) δάση, το 0,6% (1km<sup>2</sup>) υδατικές επιφάνειες και το 0,7% ( 0,9 km<sup>2</sup>) άλλες χρήσεις.

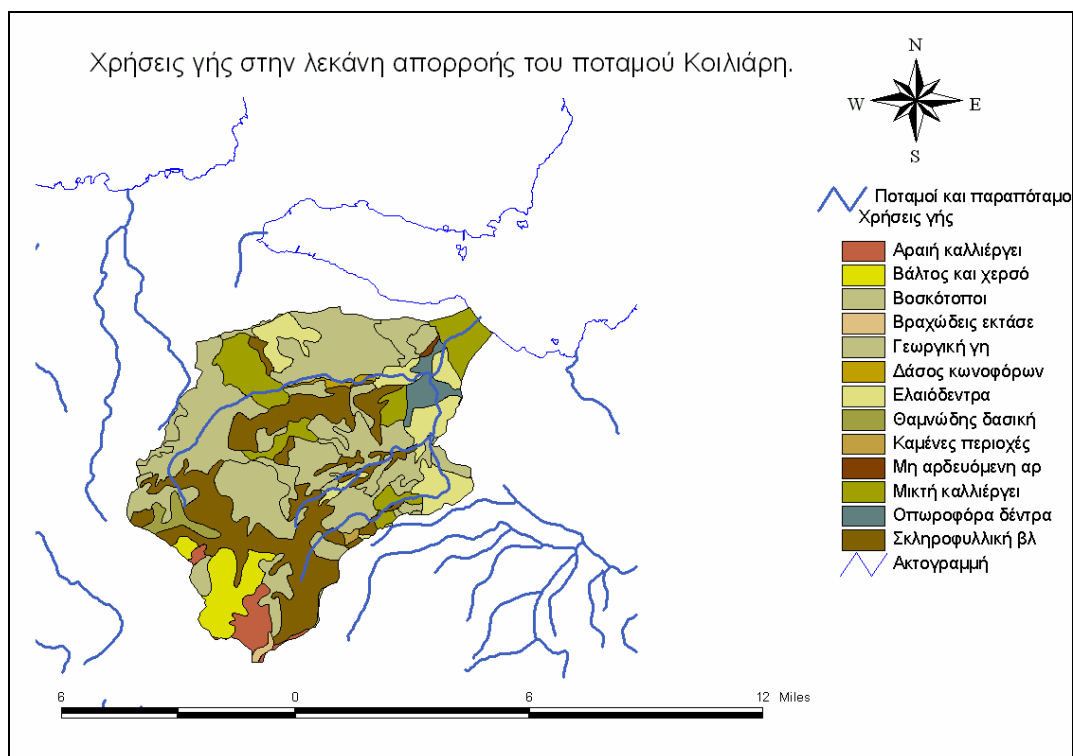
Στο τμήμα της λεκάνης απορροής που διασχίζει ο ποταμός Κοιλιάρης και αποτελεί το πεδινό τμήμα της λεκάνης απορροής εκτιμήθηκε ότι το 46% των συνολικών χρήσεων χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι .

Στην λεκάνη απορροής δεν λειτουργούν μεγάλες βιομηχανίες ενώ υπάρχει ένας μικρός αριθμός βιοτεχνιών.

Οι γεωργικές καλλιέργειες της περιοχής κατά κύριο λόγο είναι ελαιόδεντρα , εσπεριδοειδή ( πορτοκάλια κ.α) και αμπέλια.

Πίνακας 4.1 : Χρήσεις γης (Υπουργείο Γεωργίας στοιχεία απογραφής 1991)

Περιοχή	Μορφή	Σύνολο (km <sup>2</sup> )	Καλλιέργειες (km <sup>2</sup> )	Βοσκότοποι (km <sup>2</sup> )	Δάση (km <sup>2</sup> )	Νερά (km <sup>2</sup> )	Οικισμοί (km <sup>2</sup> )	Άλλες (km <sup>2</sup> )
Στύλος	Ημιορεινή	10,9	3,1	7	0	0,2	0,3	0,3

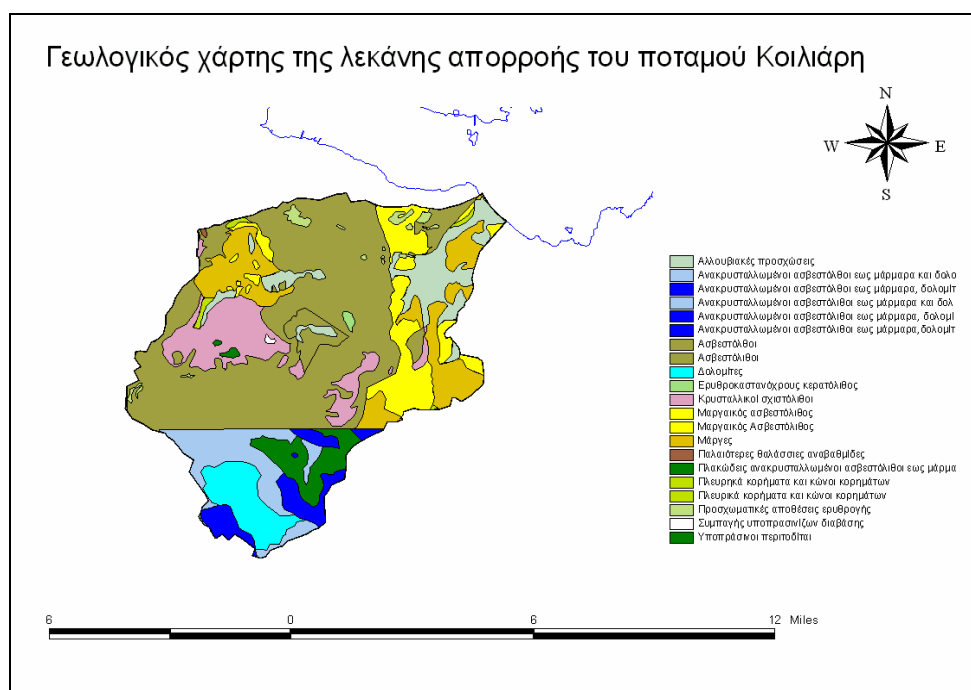


**Εικόνα 4.1 :** Χρήσεις γης στην λεκάνη απορροής του ποταμού Κοιλιάρη  
(Πηγή:Χατζηθεοχάρους, 2005)

**Πίνακας 4.2 :** Καλλιεργούμενα είδη (Νομαρχία Χανίων στοιχεία απογραφής 1991)

Περιοχή	Σύνολο (Στρεμ.)	Γεωργική γη (Στρεμ)	Ελιές (Στρεμ)	Εσπεριδοειδή (Στρεμ)	Αμπέλια (Στρεμ)	Λαχανόκηποι (Στρεμ)
Στύλος	10900	3189	1750	765	67	99

Το τοπογραφικό ανάγλυφο της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζεται ως ομαλό με μικρές τοπογραφικές κλίσεις της τάξης του 12%. Στην περιοχή των πηγών του Στύλου, η κλίση είναι της τάξης του 1 με 2%.



**Εικόνα 4.2 :** Γεωλογικός χάρτης λεκάνης απορροής του ποταμού Κοιλιάρη  
(Πηγή:Χατζηθεοχάρους, 2005)

## 4.2 Δειγματοληψία

Για την συλλογή των δειγμάτων επιλέχθηκαν αγροτικές καλλιέργειες εσπεριδοειδών (πιο συγκεκριμένα πορτοκαλιές) και φασολιών. Συλλέχθηκαν δύο δείγματα από κάθε καλλιέργεια κοντά στις ρίζες των φυτών.

Το ζιζανιοκτόνο roundup εφαρμόζεται στις καλλιέργειες όλο το χρόνο, αν και ενδείκνυται να χρησιμοποιείται μία με δύο φορές το χρόνο ανάλογα με την εποχή εμφάνισης των ζιζανίων και την καλλιέργεια, οπότε δεν κατέστη δυνατό να γνωρίζουμε πότε εφαρμόστηκε σχετικά με τη μέρα της δειγματοληψίας.

## 4.3 Σχεδιασμός Πειραμάτων-Μεθοδολογία

Σκοπός των εργαστηριακών αναλύσεων είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου Roundup στα δείγματα εδάφους που

συλλέχθηκαν από τις αγροτικές καλλιέργειες που προαναφέραμε και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός της εκτίμησης της κινητικότητας του στο έδαφος και επομένως της επικινδυνότητας στις γεωργικές εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα, διεξήχθησαν οι εξής εργαστηριακές αναλύσεις:

- Προσδιορισμός χαρακτηριστικών του εδάφους, υγρασία, pH, πυκνότητα, πορώδες, περιεκτικότητα σε C, H, N , κοκκομετρική ανάλυση
- Τιτλοδότηση
- Προσδιορισμός συγκέντρωσης του Roundup στο έδαφος με τη μέθοδο της εκχύλισης (extraction)
- Κινητικό πείραμα εκρόφησης (leaching) τύπου batch από το χώμα σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασία δωματίου
- Πείραμα ισορροπίας εκρόφησης τύπου batch σε διαφορετικά pH
- Δειγματοληψία νερού από πηγάδια και γεωτρήσεις της περιοχής

#### 4.3.1 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών εδάφους

##### 4.3.1.1 Υγρασία

###### ➤ Σκοπός και εφαρμογή

Η μέθοδος αυτή καλύπτει τον εργαστηριακό προσδιορισμό του περιεχόμενου νερού (υγρασίας) σε δείγματα εδάφους, πετρωμάτων και παρομοίων υλικών βάση της μάζας τους και βασίζεται στην μέθοδο D2216 της American Society for Testing and Materials (ASTM).

Το περιεχόμενο υγρασίας του υλικού καθορίζεται από την μέθοδο αυτή σαν ο λόγος, εκφρασμένος σε ποσοστό, της μάζας του «ελεύθερου νερού» σε μία δοσμένη μάζα υλικού προς την μάζα του στερεού αυτού υλικού.

###### ➤ Περίληψη της μεθόδου

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού ξηραίνεται στους 110° C σε φούρνο έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 12 ώρες). Η

απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση.

### ➤ **Παρεμβολές**

Υλικά που περιέχουν νερό με σημαντικά ποσά διαλυτών στερεών (όπως αλάτι στην περίπτωση θαλάσσιων ιζημάτων) όταν ελέγχονται με αυτήν την μέθοδο θα δώσουν την μάζα του στερεού που περιλαμβάνει προηγουμένως διαλυτά στερεά.

Ο όρος στερεά σωματίδια όπως χρησιμοποιείται στην γεωτεχνολογία τυπικά θεωρείται ότι συμπεριλαμβάνει πετρώματα και φυσικώς παρειαυρισκόμενα ορυκτά σωματίδια του εδάφους και των πετρωμάτων που δεν είναι άμεσα διαλυτά στον νερό. Για το λόγο αυτό, υλικά που περιέχουν ξένο υλικό όπως το τσιμέντο μπορεί να απαιτούν ειδική επεξεργασία ή διαφορετικό ορισμό της περιεχόμενης υγρασίας.

Κάποια οργανικά υλικά μπορεί να αποσυντεθούν με την ξήρανση στους 110° C.

Υλικά που περιέχουν γύψο (calcium sulfate dehydrate) ή άλλα συστατικά που περιλαμβάνουν σημαντικές ποσότητες ένυδρων ουσιών μπορεί να παρουσιάσουν ειδικά προβλήματα λόγω του ότι το υλικό θα αφυδρογονωθεί αργά στους 110° C.

### ➤ **Μηχανισμός και υλικά**

Ζυγαριά

Φούρνος

Ξηραντήρας

### ➤ **Χειρισμός δειγμάτων και διατήρησή τους**

Τα δείγματα θα πρέπει να αποθηκεύονται σε γυάλινα σκεύη με ελάχιστο head space, ώστε να αποφευχθεί η συμπύκνωση στο τοίχωμα του σκεύους σε θερμοκρασία 4° C.

Η υγρασία θα πρέπει να προσδιορίζεται αμέσως μετά την δειγματοληψία.

### ➤ Διαδικασία

Προσδιορίζουμε την μάζα ενός καθαρού ξηρού σκεύους στο οποίο τοποθετείται το χώμα προς ξήρανση.

Επιλέγουμε μία αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος

Όταν η ποσότητα αυτή αποτελεί τμήμα μίας μεγάλης ποσότητας υλικού, η ποσότητα αυτή θα πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτική ολόκληρης της ποσότητας του υλικού. Για διαταραγμένο δείγμα, πέντε μέρη του υλικού θα πρέπει να συνδυαστούν για την δημιουργία ενός δείγματος.

Τοποθετούμε το υγρό δείγμα στο σκεύος που ζυγίστηκε στο προηγούμενο βήμα.

Προσδιορίζουμε την μάζα του σκεύους μαζί με το δείγμα.

Τοποθετούμε το σκεύος στο φούρνο για 16 ώρες και διατηρούμε την θερμοκρασία στους  $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Απομακρύνουμε το σκεύος από τον φούρνο και το αφήνουμε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου στον ξηραντήρα.

Προσδιορίζουμε την μάζα του ξηρού δείγματος ως εξής:

Υγρασία =  $\frac{\{((\text{Μάζα υγρού χώματος} + \text{σκεύος}) - (\text{Μάζα σκεύους})) - ((\text{Μάζα ξηρού χώματος} + \text{σκεύος}) - (\text{Μάζα σκεύους}))\}}{((\text{Μάζα υγρού χώματος} + \text{σκεύος}) - (\text{Μάζα σκεύους}))}$

## 4.3.1.2 pH

### ➤ Σκοπός και εφαρμογή

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία που έχει γίνει αποδεκτή για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη.

### ➤ Περίληψη της μεθόδου

Το pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου και καθορίζεται ποτενσιομετρικά κάνοντας χρήση είτε συνδυασμού ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου

είτε ενός συνδυαστικού ηλεκτροδίου. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα γυάλινο ηλεκτρόδιο και η ηλεκτροκινητική δύναμη που παράγεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια μεταβάλλεται γραμμικά με το pH. Τυπικά, το πεχάμετρο βαθμονομείται ποτενσιομετρικά με χρήση δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH.

#### ➤ **Παρεμβολές**

Δείγματα με πολύ χαμηλό ή πολύ υψηλό pH μπορεί να δίνουν λανθασμένες ενδείξεις στο πεχάμετρο. Για δείγματα με πραγματικό pH μεγαλύτερο του 10, το μετρούμενο pH μπορεί να είναι πιο χαμηλό από το πραγματικό. Το λάθος αυτό μπορεί να διορθωθεί με χρήση ενός low sodium error ηλεκτροδίου. Σε διαλύματα ισχυρών οξέων με πραγματικό pH μικρότερο από 1, το μετρούμενο pH μπορεί να είναι πιο υψηλό από το πραγματικό.

Θερμοκρασιακές διακυμάνσεις μπορεί να προκαλέσουν σφάλματα στις μετρήσεις.

Σφάλματα θα υπάρξουν όταν υπάρχουν επικαλύψεις πάνω στο ηλεκτρόδιο. Σε αυτήν την περίπτωση το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να καθαρίζεται σε ultrasonic bath.

#### ➤ **Μηχανισμός και υλικά**

Πεχάμετρο (Orion Research, Expandable Ion Analyzer Model EA 920)

Συνδυαστικό ηλεκτρόδιο (Accumet polymer-body Gel-filled combination electrode with Ag/Ag/Cl reference)

Beakers των 50mL

Ογκομετρικές φιάλες, 1L και 2L

Αναλυτική ζυγαριά

Αλουμινόχαρτο

#### ➤ **Αντιδραστήρια**

Απιονισμένο νερό

Διαλύματα αναφοράς για βαθμονόμηση πεχάμετρου (Fisher Scientific Buffer solution pH 4 and pH 7)

Διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  3,6M : Διαλύουμε 1059g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  σε απιονισμένο νερό σε μία ογκομετρική φιάλη 2L. Αφήνουμε το διάλυμα να κρυώσει, διαλύουμε στον τελικό όγκο και ανακατεύουμε καλά.

$\text{CaCl}_2$  0,01M : Διαλύουμε 5mL από το προηγούμενο διάλυμα μέχρι όγκο 1,8L με απιονισμένο νερό. Αν το pH δεν είναι μεταξύ του 5 και του 6,5 το ρυθμίζουμε προσθέτοντας  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ή  $\text{HCl}$ . Για έλεγχο στην προετοιμασία του διαλύματος αυτού, μετράμε την ηλεκτρική αγωγιμότητά του. Η ειδική αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι  $2.32 \pm 0.08 \text{ mho/cm}$  στους  $25^\circ\text{C}$ .

#### ➤ Χειρισμός δειγμάτων και διατήρησή τους

Τα δείγματα πρέπει να αναλυθούν αμέσως μετά την συλλογή.

#### ➤ Διαδικασία

Διαδικασία βαθμονόμησης

Καθαρίζουμε το ηλεκτρόδιο καταβρέχοντας το με απιονισμένο νερό και το σκουπίζουμε ελαφρά

Πατάμε το πλήκτρο 2<sup>nd</sup> και μετά cal.

Βάζουμε το ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα με pH 7.

Αφού σταθεροποιηθεί η μέτρηση, αυτόματα προσαρμόζεται στη σωστή τιμή. Μόλις δείξει 7.0 πατάμε το yes.

Καθαρίζουμε το ηλεκτρόδιο καταβρέχοντας το με απιονισμένο νερό και το σκουπίζουμε ελαφρά

Βάζουμε το ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα με pH 4.

Αφού σταθεροποιηθεί η μέτρηση, αυτόματα προσαρμόζεται στη σωστή τιμή. Μόλις δείξει 4.0 πατάμε το yes.

Τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο μέσα σε απιονισμένο νερό, μέχρι να αρχίσουμε την επόμενη μέτρηση.

Μπορούμε για επιβεβαίωση να μετρήσουμε το pH των παραπάνω διαλυμάτων, και να δούμε αν όντως προκύπτουν οι τιμές 7 και 4 αντίστοιχα.

Προετοιμασία δείγματος και μέτρηση pH για καρστικά εδάφη.

Προσθέτουμε 10g δείγματος εδάφους σε πλαστικό φιαλίδιο 200mL και προσθέτουμε 20mL από το διάλυμα 0,01M  $\text{CaCl}_2$ . Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά.

Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά.

Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, μετράμε το pH του δείγματος. Πρόκειται για το pH μετρούμενο σε 0.01M  $\text{CaCl}_2$ .

#### ➤ Έλεγχος ποιότητας

Από κάθε δείγμα εδάφους παίρνουμε 2 μετρήσεις pH. Δηλαδή από το ίδιο δείγμα εδάφους φτιάχνουμε 2 πλαστικά φιαλίδια. Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες παίρνουμε τον μέσο όρο τους.

Κάθε 10 μετρήσεις θα πρέπει να γίνεται έλεγχος του πεχάμετρου με τα διαλύματα αναφοράς.

Τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να πλένονται με απιονισμένο νερό πολύ καλά μεταξύ των μετρήσεων.

### 4.3.1.3 Πυκνότητα-Πορώδες

#### ➤ Σκοπός και εφαρμογή

Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο προσδιορισμός της υγρής και ξηρής πυκνότητας, του ποσοστού κενών, του πορώδους και της ειδικής βαρύτητας ενός ακατέργαστους κοκκώδους υλικού. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις ογκομετρικές και βαρυτικές σχέσεις (Bowles, 1986)

#### ➤ Περίληψη της μεθόδου

Ο όγκος, το βάρος του ξηρού και υγρού δείγματος εδάφους μετρούνται. Από αυτές τις παραμέτρους υπολογίζονται η πυκνότητα, το πορώδες, και το ποσοστό των κενών.

➤ **Παρεμβολές**

Δεν υπάρχουν

➤ **Συσκευές**

Ζυγαριά

Μεταλλικά δοχεία για τοποθέτηση χώματος

Ογκομετρικοί κύλινδροι, 100mL

Ογκομετρικές φιάλες, 200mL

➤ **Αντιδραστήρια**

Νερό βρύσης

➤ **Χειρισμός δειγμάτων και διατήρησή τους**

Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος (όπως αυτό πάρθηκε από το πεδίο και αποθηκεύτηκε σε άζωτο στους 4°C), ξηραίνεται στους 60°C σε ένα φούρνο για 24 ώρες και κοσκινίζεται μέσω ενός κοσκίνου 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται με χρήση 4 δίσκων όπως περιγράφεται παρακάτω, ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται.

Παρατήρηση: Η ξήρανση μπορεί να γίνει και στους 110°C με κίνδυνο όμως σε εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία.

Ένα τμήμα από το κλάσμα εδάφους κάτω από 2mm τοποθετείται σε ένα 12" x 8" ρηχό δίσκο και χειρονακτικά αναμειγνύεται πολλές φορές. Αφού δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα, το χώμα χωρίζεται σε τέσσερα ίσα μέρη δημιουργώντας δύο γραμμές κάθετες μεταξύ τους. Τα απέναντι τεταρτημόρια μεταφέρονται σε άλλο δίσκο στον οποίο επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία τέσσερις φορές. Τα δείγματα εδάφους από τα απέναντι τεταρτημόρια του τέταρτου δίσκου αποθηκεύονται σε μπουκάλια πλυμένα με οξύ για περαιτέρω χρήση.

Παρατήρηση: Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται κατά κύριο λόγο όταν τα δείγματα είναι πολύ μεγάλα σε ποσότητα. Η ομογενοποίηση μπορεί να

γίνει και μόνο χειρωνακτικά ανακατεύοντας πολύ καλά το δείγμα και φροντίζοντας έτσι ώστε να μην υπάρχουν συσσωματώματα εδάφους.

### ➤ Διαδικασία

Βαθμονομούμε ένα beaker σε γνωστό όγκο (200,100 ή 50mL) προσθέτοντας νερό το οποίο έχουμε μετρήσει πριν σε ογκομετρική φιάλη.

Ζυγίζουμε το beaker και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του

Γεμίζουμε το beaker με έδαφος μέχρι τον όγκο που επιθυμούμε. Συνήθως τα 200mL είναι μεγάλος όγκος και καθιστά τις μετρήσεις χρονοβόρες.

Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του εδάφους.

Προσθέτουμε νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος.

Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, σταματάμε να προσθέτουμε νερό. Πρακτικά, σταματάμε όταν δούμε το νερό να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια του χώματος που είναι εμφανής από το beaker, και δεν απαιτούμε να είναι γεμάτοι νερό οι πόροι του χώματος γιατί σε αυτήν την περίπτωση το δείγμα γίνεται υπερκορεσμένο.

Καταγράφουμε τον όγκο του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος.

Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το υγρό βάρος του δείγματος

### ➤ Υπολογισμοί

$$\Xi\eta\rho\acute{\eta} \text{ πυκνότητα} = \frac{M_{\text{dry soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{dry soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

$$\text{Πορώδες} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

#### 4.3.1.4 Κοκκομετρική ανάλυση

##### ➤ Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα

Ζυγίζουμε μία ποσότητα δείγματος περίπου 250g.

Το δείγμα τοποθετείται σε κουβά μαζί με νερό και αναδεύεται μηχανικά. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται δεν πρέπει να είναι συγκεκριμένη.

Όσο το δείγμα αναδεύεται, τοποθετούμε τα κόσκινα που επιθυμούμε το ένα πάνω στο άλλο σε αύξουσα σειρά. Για παράδειγμα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα κόσκινα, 2,1,0.5,0.25,0.125,0.63 mm.

Το μείγμα του νερού και χώματος το ρίχνουμε πάνω στα κόσκινα αργά, ώστε να αποφύγουμε φράξιμο των κοσκίνων. Στη βάση των κοσκίνων υπάρχει δοχείο με έξοδο από την οποία φεύγει το νερό μαζί με τους κόκκους του εδάφους <63μm. Το αιώρημα αυτό τοποθετείται σε κουβά και αφήνεται να ηρεμήσει, έως ότου το μεγαλύτερο ποσοστό των κόκκων καθιζήσουν και το νερό από επάνω είναι σχεδόν διαυγές.

Το περιεχόμενο του κάθε κοσκίνου μπαίνει σε μεταλλικό σκεύος και με την βοήθεια νερού υπό πίεση ρίχνουμε όσους κόκκους έχουν απομείνει στο κόσκινο. Στη συνέχεια γίνεται υπερχειλίση του νερού και τυχόντων επιπλεόντων σωματιδίων.

Στη συνέχεια το περιεχόμενο του σκεύους ξηραίνεται στους 110° C για περίπου 1 ώρα και ζυγίζεται.

Όταν το κλάσμα <63μm έχει καθιζήσει, υπερχειλίζεται το αιώρημα και το υπόλοιπο ξηραίνεται ομοίως και ζυγίζεται.

##### ➤ Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser

Μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής ταξινόμησης του υλικού είναι η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση δέσμης ακτινών Laser, η οποία μετρά την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του σωματιδίου(dv).

Αντίθετα στην κλασσική κοσκίνιση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da), που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Το εύρος των μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη Laser είναι 63-0,1  $\mu\text{m}$  και περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Αντίθετα στην κοσκίνιση το εύρος κυμαίνεται μεταξύ 500.000 και 63  $\mu\text{m}$ .

Η μέθοδος στηρίζεται στη διάχυση και διάθλαση των ακτινών Laser από αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικότερα, καθώς η ακτίνα Laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται και από την πυκνότητά τους.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

- Πηγή Laser ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκος κύματος( $\lambda=2.40\text{mm}$ )
- Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα τεμάχιο από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με ένα αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Χρησιμοποιείται ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς να σημαίνει ότι ο μεγάλος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση.

#### 4.3.1.5 Προσδιορισμός C, H, N

Η ανάλυση αυτή πραγματοποιείται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα. Η προετοιμασία της μεθόδου περιλαμβάνει κονιορτοποίηση μικρής ποσότητας του δείγματος του εδάφους (1-2g) και εισαγωγή της ποσότητας αυτής σε ειδικές κυψελίδες του οργάνου προς μέτρηση.

#### 4.3.2 Τρόποι μέτρησης-Όργανα

##### ➤ Πεχάμετρο

Όλες οι μετρήσεις του pH πραγματοποιήθηκαν με φορητό πεχάμετρο με τον τρόπο που περιγράψαμε στην παράγραφο 4.3.1.2.

##### ➤ Αναδευτήρας

Τα πειράματα τύπου batch πραγματοποιήθηκαν με αναδευτήρα (shaker table) στις 180 στροφές το λεπτό σε θερμοκρασία δωματίου, στους 20<sup>0</sup>C .



Εικόνα 4.3 : Αναδευτήρας

##### ➤ Φυγόκεντρος

Για τον διαχωρισμό των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων από την υδατική φάση χρησιμοποιούμε φυγόκεντρο στις 3500 rpm για 15-20 λεπτά ανάλογα με το πείραμα.



Εικόνα 4.4 : Φυγόκεντρος

#### ➤ Διήθηση

Από το διαχωρισμένο από τη φυγόκεντρο δείγμα λαμβάνεται με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση και διηθείται μέσω φίλτρου 0,45 mm .

#### ➤ Φασματοφωτόμετρο-UV

Το φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος και αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας (οι πιο κοινές στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι οι λυχνίες υδρογόνου και δευτερίου), ένα σύστημα φακών, καθρεφτών και σχισμών που ορίζουν ευθυγραμμίζουν και εστιάζουν τη δέσμη, ένα μονοχρωμάτορα για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επί μέρους μήκη κύματος ή ζώνες μηκών κύματος, μια διαφανής κυψελίδα για το δείγμα και ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας με σύστημα μέτρησης (ανάγνωση ή καταγραφή).

Για τη μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης, με το οποίο μια δέσμη ακτινοβολίας από την πηγή εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα και διαχωρίζεται από ένα πρίσμα. Οι

διάφορες ζώνες της ακτινοβολίας εστιάζονται στη σχισμή εξόδου, καθώς το στοιχείο διαχωρισμού περιστρέφεται. Η ακτινοβολία περνάει έπειτα από την κυψελίδα και εισέρχεται στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής απορροφά την ενέργεια των φωτονίων που προσκρούουν επάνω του και τη μετατρέπει σε μετρήσιμη ποσότητα (ηλεκτρικό σήμα). Η μέθοδος απλής δέσμης χρειάζεται σταθερότητα, καλής ποιότητας πηγή, ανιχνευτή και ενισχυτή για μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας. Δεν πρέπει να έχουμε διακυμάνσεις στις παραμέτρους του οργάνου μεταξύ του χρόνου βαθμολόγησης με το τυφλό 100% και του προσδιορισμού της διαπερατότητας του δείγματος. Όργανα με απευθείας σύστημα ανάγνωσης δίνουν μετρήσεις με ακρίβεια  $\pm 1$  με 3% σε διαπερατότητα. Αν δεν χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια τα όργανα ανάγνωσης είναι ικανοποιητικά. Τα όργανα απλής δέσμης δεν είναι κατάλληλα για την καταγραφή του φάσματος, διότι χρειάζονται ρύθμιση σε κάθε μήκος κύματος.

Οι κυψελίδες που χρησιμοποιούνται στην υπεριώδη περιοχή είναι από χαλαζία. Τα παράθυρα των κυψελίδων απορρόφησης πρέπει να είναι τελείως καθαρά καθώς δαχτυλικά αποτυπώματα και ίχνη από προηγούμενα δείγματα προκαλούν σημαντικά σφάλματα στις ποσοτικές μετρήσεις. Οι κυψελίδες πρέπει να καθαρίζονται με νερό.

Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες στη φασματοφωτομετρία πρέπει να διαλύουν το δείγμα και να μην απορροφούν ακτινοβολία στη μελετούμενη περιοχή μήκους κύματος (Pecsok, 1980).



Εικόνα 4.5 : Φασματοφωτόμετρο (UV)

### 4.3.3 Τιτλοδότηση

Ο όρος «τιτλοδότηση» υποδηλώνει τον υπολογισμό του όγκου ενός αντιδρώντος διαλύματος το οποίο θα είναι στοιχειομετρικά ισοδύναμο με ένα γνωστό όγκο κάποιου άλλου διαλύματος. Το pH του διαλύματος όπου έχουμε ισοδύναμες ποσότητες (equivalent) ονομάζεται «ισοδύναμο σημείο» (Νικολαΐδης, 2005).

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση των δειγμάτων του εδάφους χρησιμοποιώντας βάση NaOH και ηλεκτρολύτη νιτρικό νάτριο ( $\text{NaNO}_3$ ). Πιο συγκεκριμένα, σε πλαστική φιάλη των 200ml τοποθετούμε 5 g χώμα και προσθέτουμε 100 ml  $\text{NaNO}_3$  0.1M, δηλαδή σε αναλογία 1:20 (solid to solution ratio). Αφού αναδεύσουμε για περίπου 5 λεπτά, για να ομογενοποιηθεί το διάλυμα και να σταθεροποιηθεί το pH, μετράμε την τιμή του pH, η οποία λαμβάνεται ως αρχική τιμή του δείγματος. Κατόπιν, προσθέτουμε μικρές ποσότητες βάσης NaOH, 0.1M, αναδεύουμε και μετράμε πάλι την τιμή του pH. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και με τον τρόπο αυτό δημιουργούμε το διάγραμμα του προστιθέμενου όγκου της βάσης NaOH ως προς το pH.

### 4.3.4 Βαθμονόμηση οργάνων (Quality Assurance/Quality Control)

Για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων των μετρήσεων κατά το πειραματικό μέρος πραγματοποιείται ο απαραίτητος έλεγχος αξιοπιστίας, σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA.

Πιο συγκεκριμένα, για τον έλεγχο αξιοπιστίας γίνεται βαθμονόμηση των οργάνων που χρησιμοποιούνται μια φορά τη μέρα. Τα πρότυπα βαθμονόμησης προετοιμάζονται με σταδιακή αραίωση ενός πρότυπου διαλύματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Επιπρόσθετα, για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας, στην αρχή της ανάλυσης και μέτρησης των δειγμάτων, πριν από οποιοδήποτε άλλο δείγμα, αναλύεται ένα τυφλό δείγμα για την αρχική βαθμονόμηση αλλά και για επαλήθευση της βαθμονόμησης.

Επίσης, η τριπλή ανάλυση των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των πειραμάτων (triplicates) καθώς και η διπλή ανάλυση των δειγμάτων, όπου ένα διπλό δείγμα αναλύεται κάθε 10 δείγματα εξασφαλίζει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

#### 4.3.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Roundup με εκχύλιση (extraction)

Η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου Roundup προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της εκχύλισης (extraction), χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH, 0,2M, σύμφωνα με τους Miles & Moye (1988) και ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

- ✓ Αφήνουμε τα τέσσερα δείγματα του χώματος να ξεραθούν στον αέρα για 24 ώρες
- ✓ Σε 2 g δείγμα εδάφους προσθέτουμε 10 ml διαλύματος KOH 0,2M και αναδεύουμε για 15 λεπτά (πρώτη εκχύλιση)
- ✓ Τα τοποθετούμε στη φυγόκεντρο στις 3500 rpm για 20 λεπτά, για τον διαχωρισμό των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων από την υδατική φάση
- ✓ Με ειδική σύριγγα παίρνουμε το υπερκείμενο υγρό
- ✓ Ξαναπροσθέτουμε 10 ml διαλύματος KOH 0,2M και αναδεύουμε για 15 λεπτά (δεύτερη εκχύλιση) και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία ανάδευση→φυγοκέντρωση→υπερκείμενο υγρό
- ✓ Πραγματοποιούμε και τρίτη εκχύλιση με τον ίδιο τρόπο
- ✓ Φιλτράρουμε με ειδική σύριγγα το υπερκείμενο υγρό (30 πλέον ml) με φίλτρο 0.45 mm
- ✓ Τα φιλτραρισμένα δείγματα μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο UV σε μήκος κύματος,  $\lambda=260\text{nm}$ .

#### 4.3.6 Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης (Leaching) Τύπου Batch

Η μελέτη της εκρόφησης του προσροφημένου στο έδαφος glyphosate συναρτήσει του χρόνου έχει ως στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον

αφορά το ποσοστό του περιεχόμενου glyphosate στο έδαφος και κυρίως μετά από πόσο χρόνο η διεργασία της εκρόφησης φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Το πείραμα αυτό πραγματοποιείται σε συνθήκες ανάδευσης και σταθερής θερμοκρασίας (20°C) και σταθερού pH.

Πιο συγκεκριμένα, για την εκτίμηση της μεταβολής της συγκέντρωσης του περιεχόμενου glyphosate λόγω εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν δύο ξεχωριστά κινητικά πειράματα με δύο διαφορετικά διαλύματα KOH 0,1M και NaNO<sub>3</sub> 0,1M και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία.

Συνοπτικά η διαδικασία έχει ως εξής:

- ✓ Φτιάχνουμε 12 πανομοιότυπα δείγματα που περιέχουν 2,5 g δείγμα χώματος και 50 ml NaNO<sub>3</sub> 0.1M για το πρώτο κινητικό πείραμα και 12 δείγματα που περιέχουν 2,5 g δείγμα χώματος και 50 ml KOH 0.1M για το δεύτερο και τα τοποθετούμε στον αναδευτήρα.

Το υδροξείδιο του καλίου (KOH) χρησιμοποιείται για την εκχύλιση καθώς αποτελεί μια ισχυρή βάση που αυξάνει κατά πολύ το pH κάνει το glyphosate εντελώς ανιονικό (Miles & Moye, 1988), ενώ το NaNO<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολύτης, ώστε να εξασφαλίζει ιοντική ισχύ στο διάλυμα.

Η διάρκεια του πειράματος είναι τέσσερις μέρες. Η δειγματοληψία επιλέχθηκε να είναι πιο συχνή την πρώτη μέρα, ελήφθησαν δηλαδή 5 δείγματα, καθώς αναμενόταν ταχύτερη μεταβολή της συγκέντρωσης.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε έλεγχος της τιμής του pH, έτσι ώστε να διατηρείται στις ίδιες περίπου τιμές.

Ως αρχική χρονική στιγμή, t=0 θεωρείται η στιγμή που τα δείγματα άρχισαν να αναδεύονται. Από τη στιγμή αυτή πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε χρονικό διάστημα 1, 2, 4, 6, 8, 24, 32, 48, 56, 72, 80 ωρών.

- ✓ Τοποθετούμε το κάθε δείγμα στη φυγόκεντρο στις 3500 rpm για 15 λεπτά, για τον διαχωρισμό των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων από την υδατική φάση
- ✓ Με ειδική σύριγγα λαμβάνουμε την υπερκείμενη υδατική φάση και διηθούμε με φίλτρο 0,45 mm/
- ✓ Τα φιλτραρισμένα δείγματα μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο UV σε μήκος κύματος, λ=260nm. Στο φασματοφωτόμετρο μηδενίζουμε αρχικά με το τυφλό δείγμα NaNO<sub>3</sub> για το ένα κινητικό πείραμα και με KOH για το άλλο και στη συνέχεια μετράμε τα δείγματα.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε δείγμα και η ανάλυση του κάθε δείγματος πραγματοποιείται μόλις το βγάλουμε από τον αναδευτήρα.

#### 4.3.7 Πείραμα Ισορροπίας (Equilibrium) Εκρόφησης

Σύμφωνα με το κινητικό πείραμα εκρόφησης που πραγματοποιήθηκε, παρατηρήσαμε ότι η ισορροπία στο σύστημα έχει επιτευχθεί μέσα σε 6 ώρες ή και ακόμα λιγότερο. Για το λόγο αυτό το πείραμα ισορροπίας πραγματοποιείται για έξι ώρες και μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας του glyphosate στο διάλυμα σε συνάρτηση με το pH. Πιο συγκεκριμένα σε 2,5 g δείγμα χώματος βάζουμε 50 ml διάλυμα  $\text{NaNO}_3$ . Για να αυξήσουμε το pH κάθε δείγματος προσθέτουμε ισχυρό διάλυμα  $\text{NaOH}$  5N σε ποσότητες 0, 1, 8, 24, 44 και 112  $\mu\text{l}$  για κάθε δείγμα αντίστοιχα και τα αναδεύουμε. Όπως προαναφέραμε (παράγραφος 4.3.4) για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρία πανομοιότυπα δείγματα για κάθε τιμή του pH.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι παρόμοια με αυτή του κινητικού πειράματος, φυγοκέντρωση (3500 rpm για 15 min) → διήθηση (φίλτρο) → μέτρηση στο UV ( $\lambda=260\text{nm}$ ). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, περίπου  $20^\circ\text{C}$ .

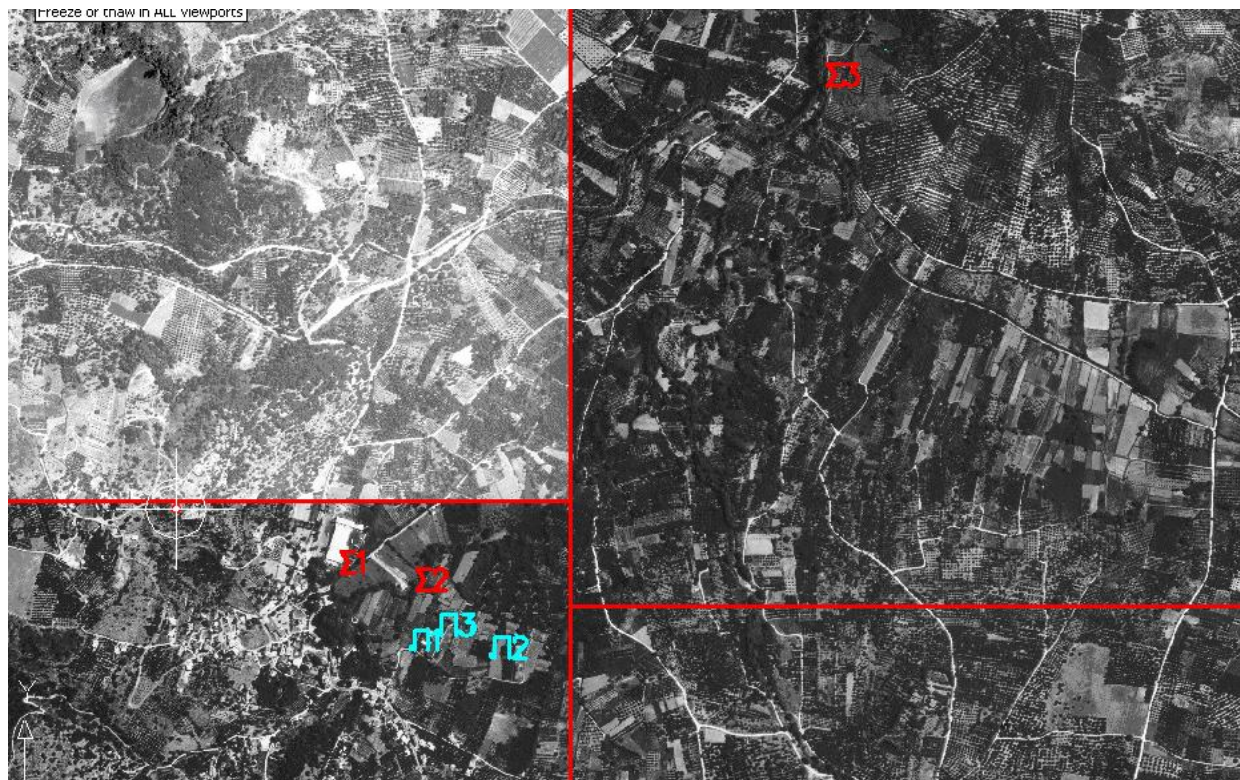
#### 4.3.8 Δειγματοληψία νερού

Τα σημεία δειγματοληψίας που επιλέχθηκαν βρίσκονται στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κοιλιάρη. Πιο συγκεκριμένα επιλέχθηκαν τρία πηγάδια τα οποία βρίσκονται στην ίδια περιοχή, κοντά στις πηγές του Στύλου, μία γεώτρηση στην περιοχή των Μαχαιρών και τρία σημεία στον ποταμό Κοιλιάρη. Τα σημεία που διακρίνονται στην αεροφωτογραφία (Εικόνα 4.6) περιλαμβάνουν τους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$ ,  $\Sigma_3$  στον ποταμό Κοιλιάρη, καθώς και τα πηγάδια παρακολούθησης  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_3$ . Στην

αεροφωτογραφία δεν διακρίνεται η γεώτρηση  $\Gamma_1$  στην περιοχή των Μαχαιρών.

Ο τρόπος δειγματοληψίας γινόταν με πλαστικά μπουκάλια, αποστειρωμένα στο εργαστήριο, των 250 ml και με την μέθοδο « zero head space ». Πιο συγκεκριμένα κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας γινόταν ομογενοποίηση του δείγματος και του μπουκαλιού και το δείγμα κλεινόταν χωρίς την παρουσία αέρα. Τα μπουκάλια αποθηκεύονταν μέσα σε φορητό ψυγείο με πάγο. Πριν γίνουν οι αναλύσεις τα δείγματα αφήνονταν στο εργαστήριο για να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και φιλτράρονταν με 0.45  $\mu\text{m}$  Nylon φίλτρα για την απομάκρυνση όλων των στερεών σωματιδίων μεγάλου μεγέθους που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις ενδείξεις του οργάνου. Σε όλες τις περιπτώσεις των αναλύσεων σαν τυφλό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό (Χατζηθεοχάρους, 2005) .

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος  $\lambda=260 \text{ nm}$ .



Εικόνα 4.6 : Σημεία δειγματοληψίας στην λεκάνη απορροής του ποταμού Κοιλιάρη (Χατζηθεοχάρους, 2005)

## Κεφάλαιο 5

### Αποτελέσματα

#### 5.1 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών εδάφους

##### 5.1.1 Υγρασία

Τα αποτελέσματα της υγρασίας για τα τέσσερα δείγματα εδάφους είναι τα εξής:

Πίνακας 5.1 : Υγρασία δειγμάτων

Δείγμα	Υγρασία (g)	Υγρασία (%)
S1	23,7	16,7
S2	23.5	17,2
S3	2.5	1,7
S4	22.8	17,2

Παρατηρούμε ότι η υγρασία των δειγμάτων κυμαίνεται στο ίδιο επίπεδο για τα δείγματα S1, S2 και S4, γύρω στο 17% με εξαίρεση το δείγμα S3 το οποίο παρουσιάζει μικρή υγρασία, μόλις 1,7%.

##### 5.1.2 pH

Οι τιμές του pH των δειγμάτων έχουν ως εξής :

**Πίνακας 5.2** : Τιμές pH των δειγμάτων

Δείγμα	pH
S1	7.44
S2	7.29
S3	5.84
S4	7.36

Παρατηρούμε ότι οι τιμές του pH των δειγμάτων κυμαίνονται από 5,84 μέχρι 7,44, με μέσο όρο 6,98. Οι τιμές του pH για τα δείγματα S1, S2 και S4 παρουσιάζουν σχεδόν ουδέτερο pH, ενώ το δείγμα S3 είναι πιο όξινο.

### 5.1.3 Πυκνότητα-Πορώδες

Τα αποτελέσματα της πυκνότητας και του πορώδους για τα τέσσερα δείγματα εδάφους παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

**Πίνακας 5.3** : Πυκνότητα και πορώδες των δειγμάτων

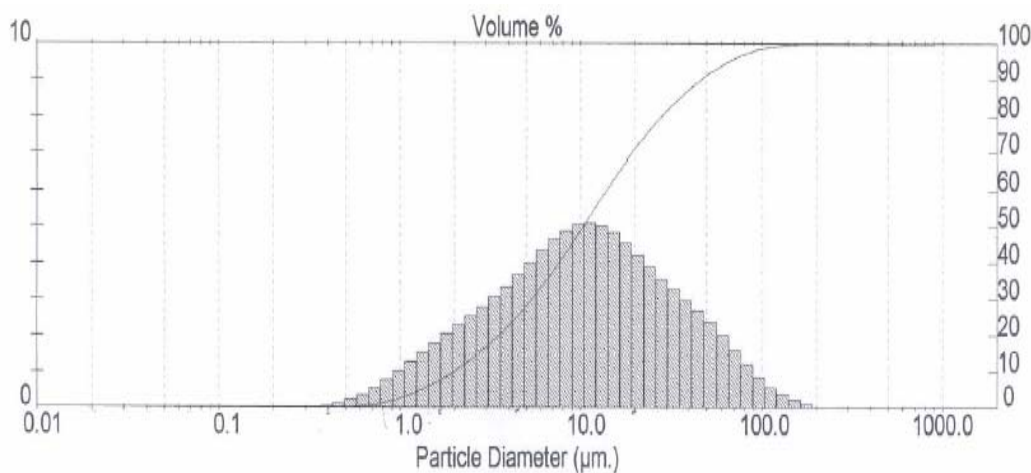
Δείγμα	Πυκνότητα (kg/L)	Πορώδες ( %)
S1	1.16	32
S2	1.09	35
S3	1.13	26
S4	1.13	30

Η πυκνότητα των δειγμάτων κυμαίνεται από 1,09 έως 1,16 kg/L με μέσο όρο 1,13 kg/L, ενώ στο πορώδες παρατηρείται μια διακύμανση τιμών από 26 έως 35 %, με μέσο όρο 30,75%.

#### 5.1.4 Κοκκομετρική ανάλυση

Σύμφωνα με την κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα το 3,15% του δείγματος ήταν πάνω από 0,6 mm , 1,65% πάνω από 0,3 mm , 10.53% πάνω από 0,150mm , 14% πάνω από 0,075 mm και το 70,67% του δείγματος λιγότερο από 0,075 mm, δηλαδή το δείγμα είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκο.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την κοκκομετρική ανάλυση, χρησιμοποιώντας μετρητή μεγέθους κόκκων με περίθλαση ακτινών Laser παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 5.1 : Κοκομετρική ανάλυση

Από την καμπύλη του σχήματος προκύπτει ότι το 12% των κόκκων έχει μέγεθος κάτω από 2 μm (άργιλος, clay), το 23% έχει μέγεθος κάτω από 6,3 μm (λεπτόκοκκη ιλύς, fine sand), το 35% έχει μέγεθος κάτω από 20 μm (μεσαίου μεγέθους ιλύς, medium silt), το 25% έχει μέγεθος κάτω από 63 μm (χονδρόκοκκη ιλύς, coarse silt) και το 5% των κόκκων έχει μέγεθος πάνω από 63 μm (λεπτόκοκκη άμμος, finest sand).

### 5.1.5 CHN

Η περιεκτικότητα του ολικού άνθρακα υπολογίστηκε για ένα από τα δείγματα και συγκεκριμένα για το S4.

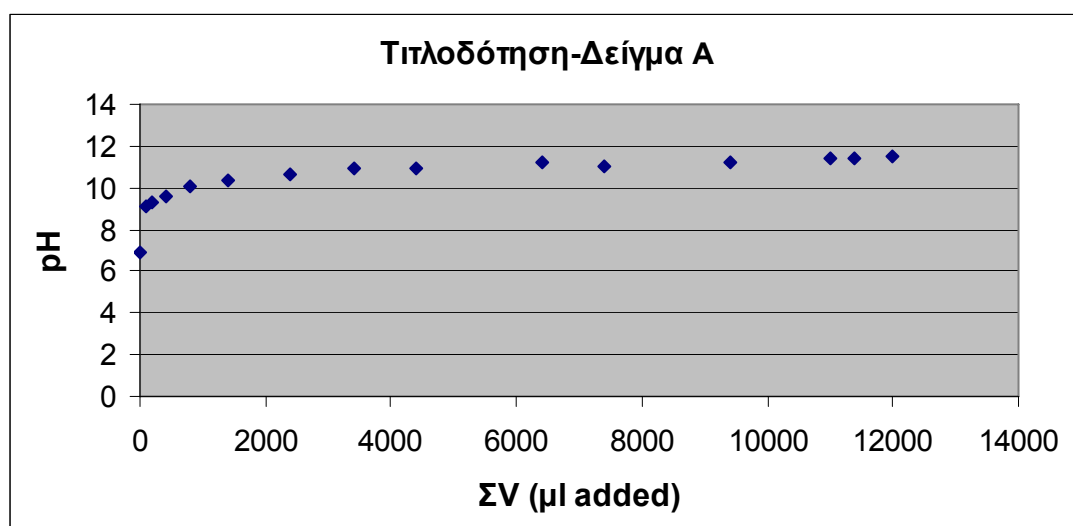
Πίνακας 5.4 : Ποσοστό άνθρακα και υδρογόνου των δειγμάτων

Δείγμα	C (%)	H (%)
S4	0.7	2.0

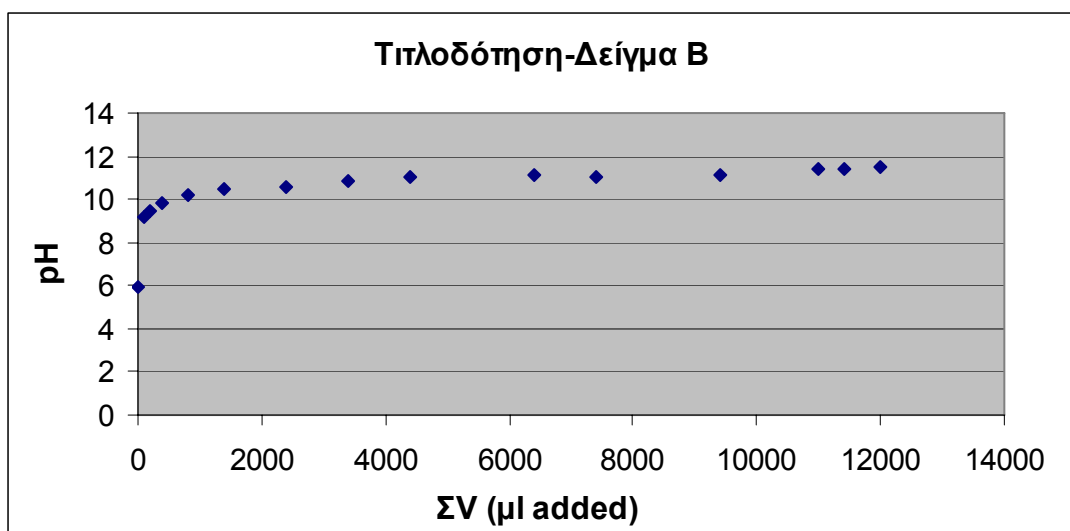
Παρατηρούμε ότι το ποσοστό του ολικού άνθρακα του δείγματος είναι πολύ μικρό, μόλις 0,7%.

## 5.2 Τιτλοδότηση

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (Παράρτημα Α) για τα δύο δείγματα εδάφους προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα :



Γράφημα 5.1 : Τιτλοδότηση δείγματος Α με προσθήκη βάσης NaOH 0.1M



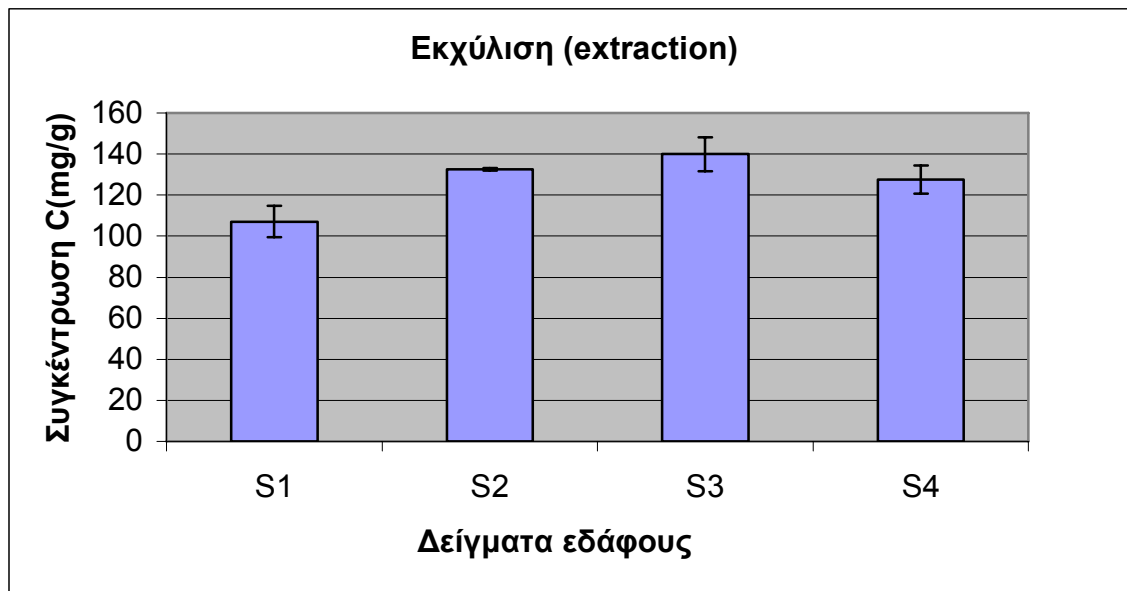
Γράφημα 5.2 : Τιτλοδότηση δείγματος Β με προσθήκη βάσης NaOH 0.1M

Η διαδικασία της τιτλοδότησης στα δείγματα Α και Β (Γράφημα 5.1 και 5.2) πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ποσότητας (όγκου) της βάσης NaOH που χρησιμοποιούμε για την διεξαγωγή του πειράματος ισορροπίας σε διαφορετικά pH. Με την προσθήκη όγκου (σε μl) της βάσης NaOH αυξάνεται η τιμή του pH, προκύπτουν οι γραφικές παραστάσεις 5.1 και 5.2 και στο πείραμα ισορροπίας χρησιμοποιούμε τις ποσότητες της βάσης για να αυξήσουμε το pH στις διάφορες τιμές.

### 5.3 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Roundup με εκχύλιση (extraction)

Σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης που παρουσιάζεται στο Παράρτημα Α πραγματοποιείται η μετατροπή της μέτρησης της απορρόφησης της ουσίας στο φασματοφωτόμετρο (UV) σε συγκέντρωση σε ppm. Κατόπιν με την αναλογία στερεού- υγρού (solid to suspension ratio) 2(g):30(ml), μετατρέπουμε την συγκέντρωση σε mg/g. Με τον τρόπο αυτό, προσδιορίζεται

η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στα τέσσερα δείγματα εδάφους και παρουσιάζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



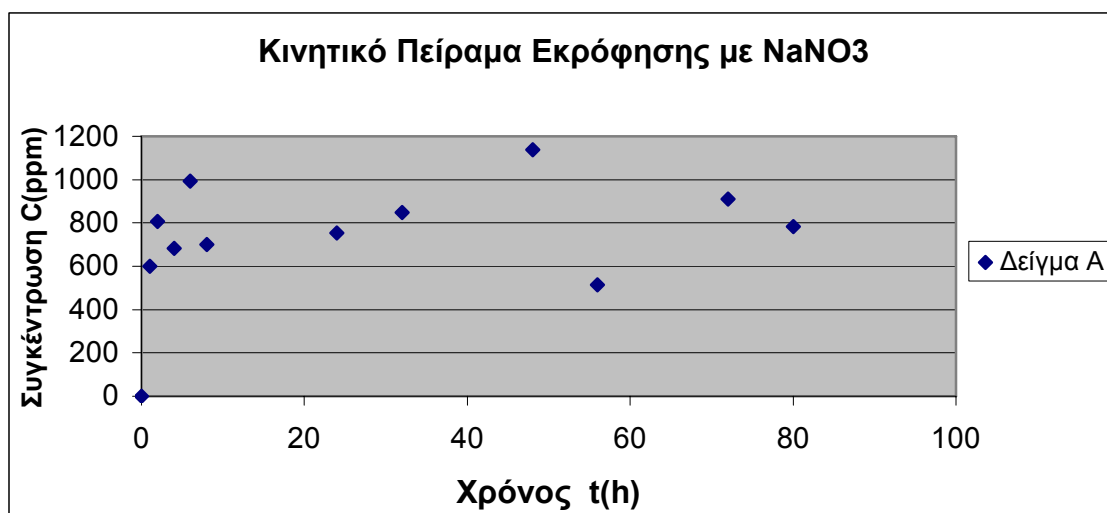
Γράφημα 5.3 : Συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στα δείγματα εδάφους

Παρατηρούμε ότι στα δείγματα εδάφους που αναλύθηκαν και εκχυλίστηκαν ανιχνεύεται μεγάλη ποσότητα του glyphosate έως και 140 mg/g. Και στα τέσσερα δείγματα εδάφους οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στο ίδιο περίπου επίπεδο από 107 έως 140 mg/g με μέσο όρο 127 mg/g. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση του glyphosate 140 mg/g παρατηρείται στο δείγμα S3.

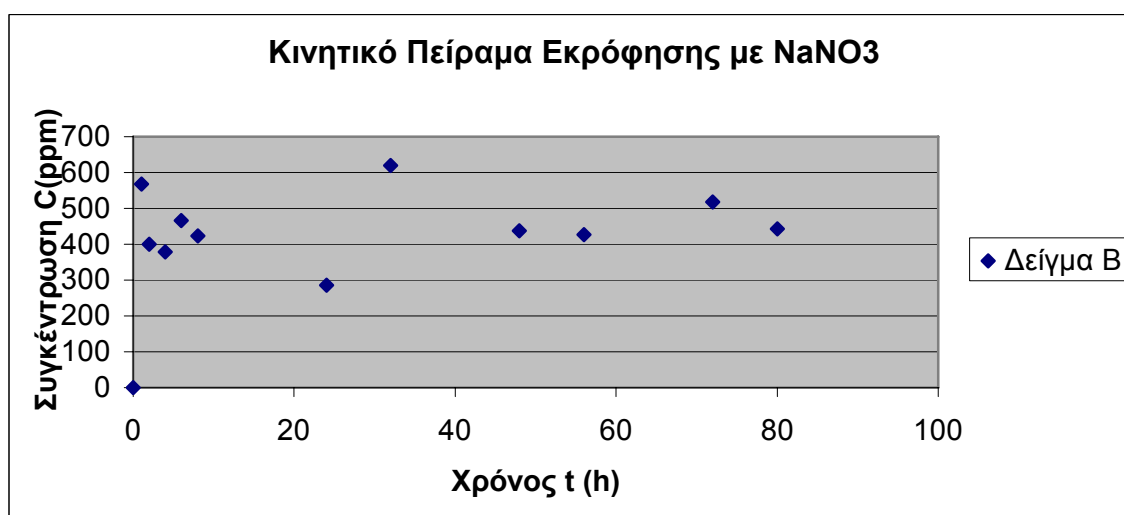
#### 5.4 Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης (Leaching) Τύπου Batch

##### ➤ Με $\text{NaNO}_3$

Τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος εκρόφησης χρησιμοποιώντας  $\text{NaNO}_3$  για τα εδαφικά δείγματα Α και Β παρουσιάζονται στα διαγράμματα 5.4 και 5.5



Γράφημα 5.4 : Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης του glyphosate (Δείγμα A)



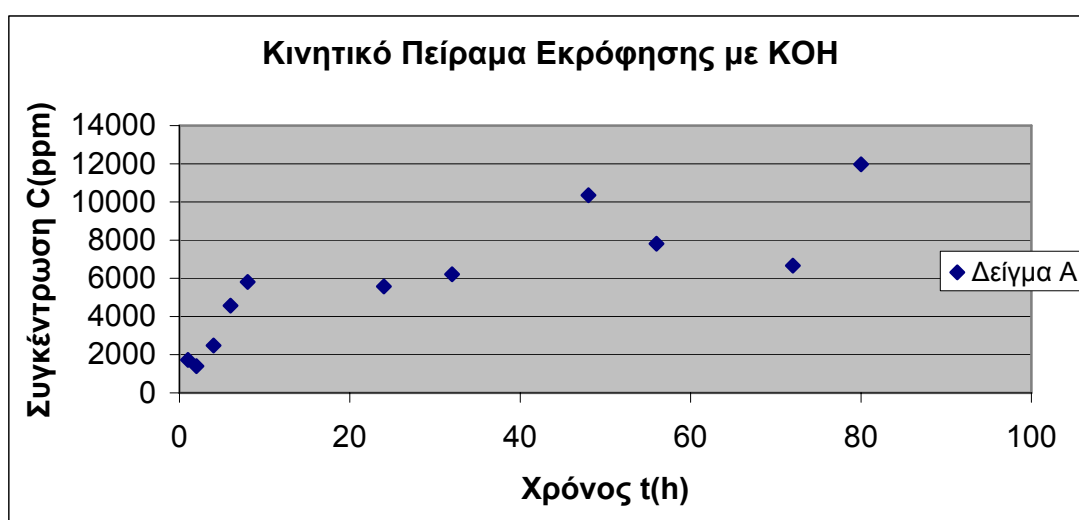
Γράφημα 5.5 : Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης του glyphosate (Δείγμα B)

Παρατηρούμε ότι με την πάροδο του χρόνου έχουμε αύξηση της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου. Το glyphosate, όπως προαναφέραμε στις διάφορες μελέτες εκροφάται πολύ γρήγορα και οι σταθερές συνθήκες επιτυγχάνονται μέσα στις έξι ή και λιγότερο πρώτες ώρες, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε, όπως παρουσιάζεται στα παραπάνω διαγράμματα 5.4 και 5.5. Η διεργασία της εκρόφησης λαμβάνει χώρα σε μεγάλο ποσοστό και η συγκέντρωση ισορροπίας για το δείγμα A είναι περίπου 850 ppm ενώ για το δείγμα B

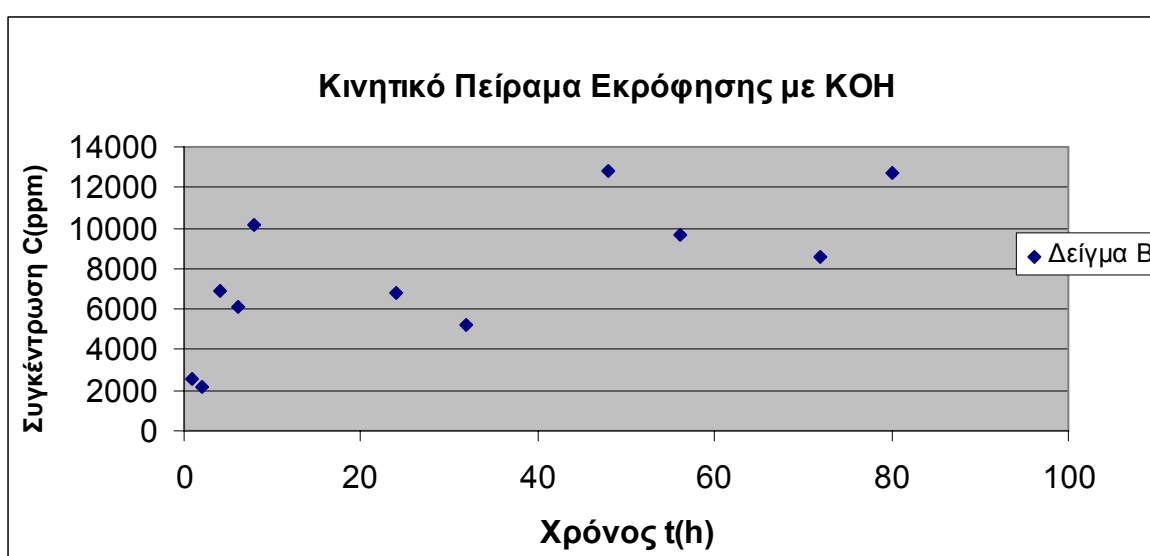
περίπου 450 ppm. Συμπερασματικά το ζιζανιοκτόνο Roundup εκροφάται πολύ γρήγορα και σε μεγάλο ποσοστό από το έδαφος.

### ➤ Με ΚΟΗ

Τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος εκρόφησης χρησιμοποιώντας ΚΟΗ για τα εδαφικά δείγματα Α και Β παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:



Γράφημα 5.6 : Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης του glyphosate (Δείγμα Α)



Γράφημα 5.7 : Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης του glyphosate (Δείγμα Β)

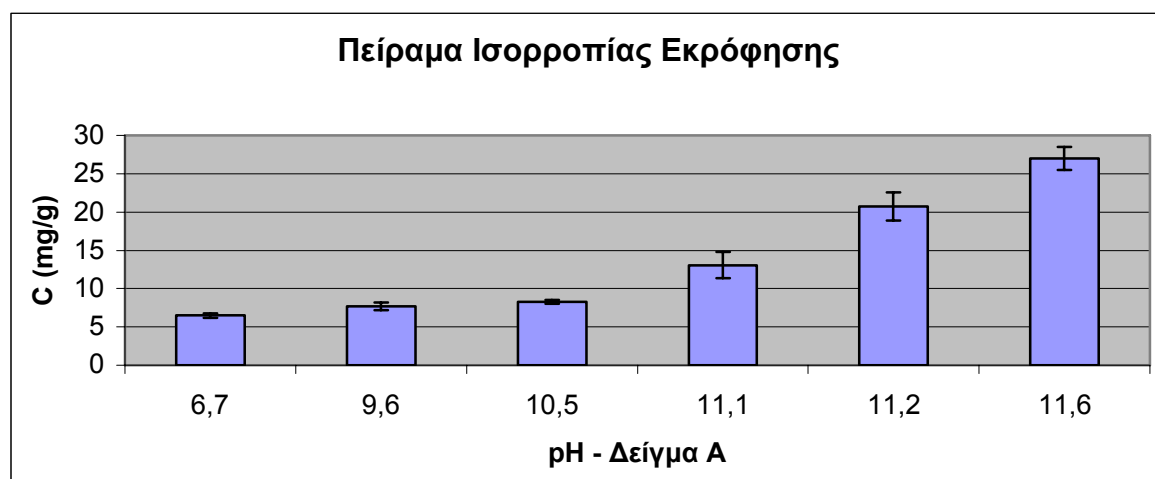
Όπως και με το  $\text{NaNO}_3$ , παρατηρούμε αύξηση της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου με την πάροδο του χρόνου με το  $\text{KOH}$ . Εκροφάται επίσης πολύ γρήγορα και οι συνθήκες ισορροπίας επιτυγχάνονται μόλις σε πέντε ώρες. Η συγκέντρωση ισορροπίας για το δείγμα Α είναι περίπου 7000 ppm, ενώ για το δείγμα Β περίπου 8200 ppm.

Συγκριτικά με τα κινητικά πειράματα με  $\text{NaNO}_3$  παρατηρούμε ότι χρησιμοποιώντας  $\text{KOH}$  εκροφήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό του glyphosate, καθώς το  $\text{KOH}$  αποτελεί μια ισχυρή βάση που αυξάνει κατά πολύ το pH και με την αύξηση του pH αυξάνει και η εκρόφηση.

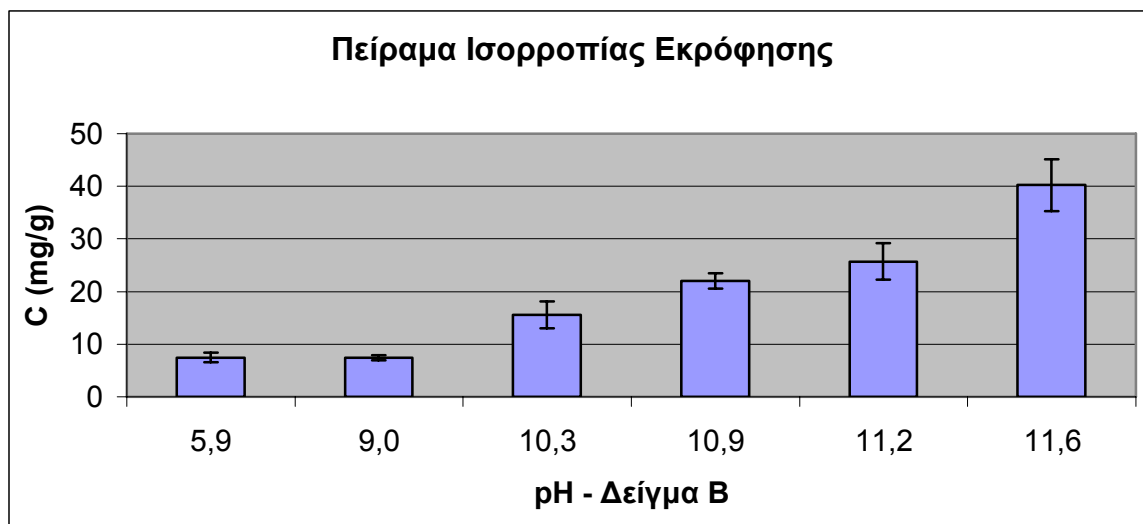
### 5.5 Πείραμα Ισορροπίας (Equilibrium) Εκρόφησης

Στο πείραμα ισορροπίας μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας του ζιζανιοκτόνου στο διάλυμα συναρτήσει της τιμής του pH και πιο συγκεκριμένα για έξι τιμές του pH, 6.7, 9.6, 10.5, 11.1, 11.2, 11.6.

Τα αποτελέσματα του πειράματος ισορροπίας παρουσιάζονται στα διαγράμματα 5.8 και 5.9 για τα δύο δείγματα εδάφους.



Γράφημα 5.8 : Πείραμα ισορροπίας εκρόφησης για το εδαφικό δείγμα Α



Γράφημα 5.9 : Πείραμα ισορροπίας εκρόφησης για το εδαφικό δείγμα B

Όπως παρατηρούμε με την αύξηση της τιμής του pH αυξάνεται η συγκέντρωση του glyphosate που εκροφάται από το έδαφος. Συγκεκριμένα για τις τιμές του pH 5.9 και 9 παρατηρούμε ίδιας τάξης μεγέθους συγκέντρωση, ενώ στις μεγαλύτερες τιμές pH παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου. Συμπερασματικά, επιβεβαιώνεται ότι η εκρόφηση του glyphosate ευνοείται από τις βασικές συνθήκες.

## 5.6 Δειγματοληψία νερού

Από τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας νερού (Παράρτημα Α) δεν μπορούμε να εξαγάγουμε συμπεράσματα όσον αφορά την ποσότητα του glyphosate με τη μέθοδο που χρησιμοποιούμε (UV), καθώς ήταν κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας του glyphosate με τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Μπορούμε όμως να ισχυριστούμε ότι υπάρχουν μικρές ποσότητες glyphosate σε κάποια από τα δείγματα που ελήφθησαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μεγαλύτερη ποσότητα παρατηρείται στο πηγάδι Π1, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στα δύο σημεία δειγματοληψίας εδάφους που αναλύσαμε.

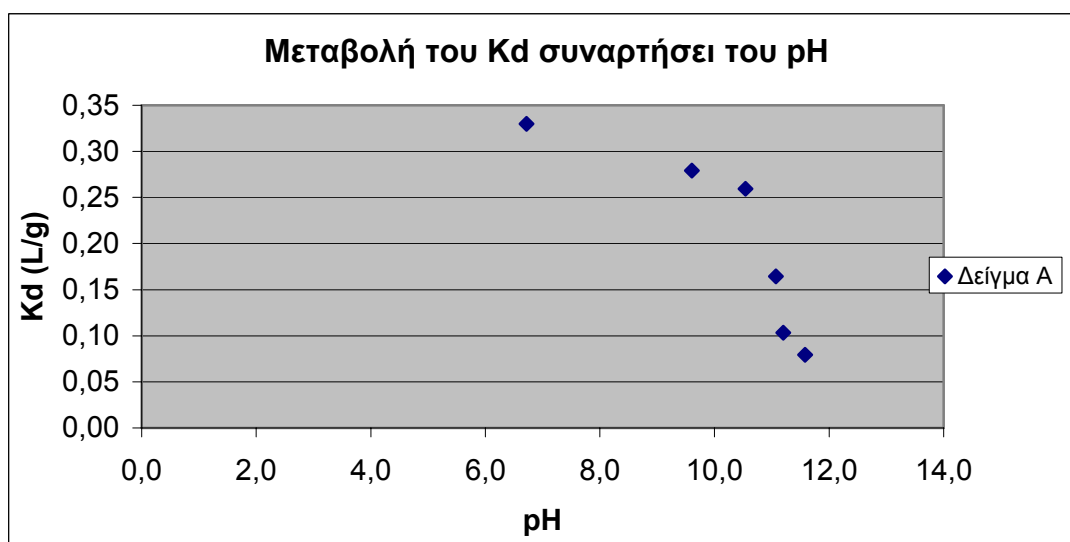
## 5.7 Υπολογισμός συντελεστή, $K_d$

Μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην αποτίμηση της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος είναι η κατανομή ανάμεσα στη στερεή και υγρή φάση του εδάφους. Η κατανομή αυτή αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα καθώς οι τύποι του εδάφους στο περιβάλλον ποικίλλουν πάρα πολύ. Μια πρώτη εκτίμηση επιτυγχάνεται με την μέτρηση του γραμμικού συντελεστή προσρόφησης,  $K_d$ . Ο συντελεστής  $K_d$  δίνεται από τη σχέση:

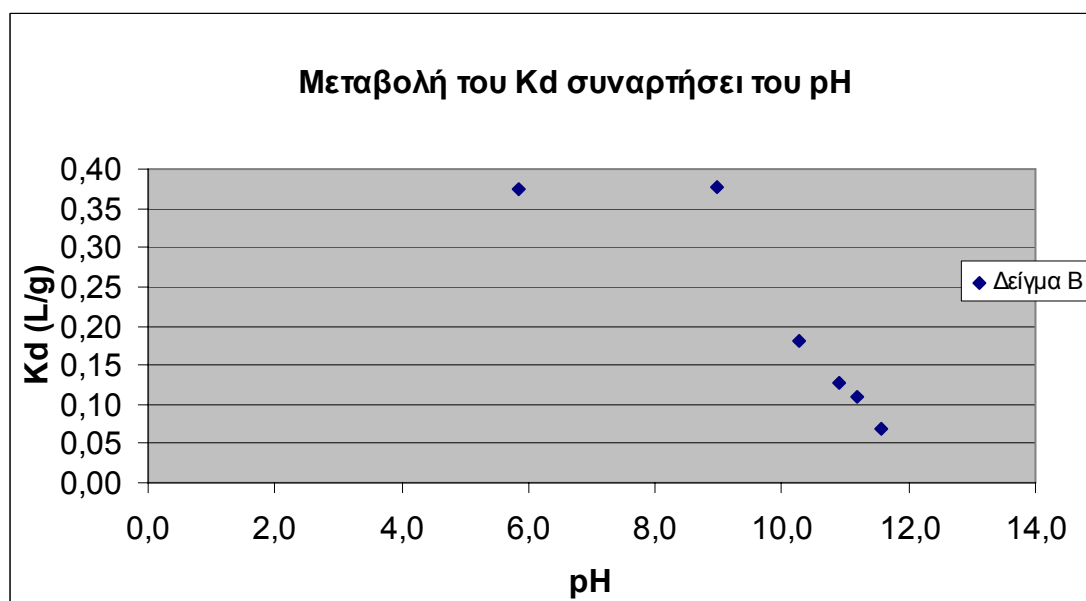
$$K_d = \frac{q_e}{C}$$

όπου  $q_e$ , η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στην επιφάνεια του εδάφους και  $C$ , η συγκέντρωση του στο διάλυμα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκρόφησης του glyphosate στην ισορροπία μπορούν να υπολογιστούν οι γραμμικοί συντελεστές,  $K_d$  για κάθε τιμή του pH. Πιο συγκεκριμένα, το  $K_d$  υπολογίζεται από το πηλίκο της ολικής συγκέντρωσης (mg/l) που υπολογίσαμε με τη μέθοδο της εκχύλισης και της συγκέντρωσης ισορροπίας (ppm). Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν οι ακόλουθες γραφικές παραστάσεις του συντελεστή  $K_d$  συναρτήσει του pH.



Γράφημα 5.10 :Μεταβολή του συντελεστή  $K_d$  συναρτήσει της τιμής του pH (Δείγμα Α)



Γράφημα 5.11 :Μεταβολή του συντελεστή  $K_d$  συναρτήσει της τιμής του pH (Δείγμα B)

Παρατηρούμε ότι για τη διεργασία της εκρόφησης, ο συντελεστής  $K_d$  μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε ουδέτερες συνθήκες pH ο συντελεστής  $K_d$  είναι περίπου 0,3 L/g για το δείγμα A και 0,35 L/g για το δείγμα B, ενώ ο μέσος όρος της τιμής του  $K_d$  είναι 0,2 L/g για το δείγμα A και 0,21 L/g για το δείγμα B.

Η επιβράδυνση στη μεταφορά μιας ουσίας μπορεί να υπολογιστεί από τον παράγοντα επιβράδυνσης,  $R_f$ , που εκφράζει το λόγο της πραγματικής ταχύτητας του νερού προς την ταχύτητα μεταφοράς της προσροφούμενης ουσίας. Ο παράγοντας επιβράδυνσης  $R_f$  υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση :

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_s (1-n)}{n}$$

Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους που έχουμε υπολογίσει για το δείγμα A  $n=0.32$  και  $\rho=1,16$  kg/L και για το δείγμα B  $n=0.3$  και  $\rho=1,13$  kg/L προκύπτουν οι αντίστοιχοι συντελεστές επιβράδυνσης.

Για το δείγμα A,  $R_f=740$  και για το δείγμα B  $R_f=924$ .

## Κεφάλαιο 6

### Ανάπτυξη Μοντέλου

#### 6.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η μαθηματική περιγραφή της τύχης και συμπεριφοράς των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος βασίζεται σε ορισμένες βασικές αρχές που περιγράφουν γενικότερα τη μεταφορά μάζας των ουσιών στο έδαφος. Οι διαδικασίες αυτές είναι η μεταφορά με μετακίνηση (συμμεταφορά) και διασπορά (dispersion) καθώς και οι μηχανισμοί καθυστέρησης, όπως η επιφανειακή προσρόφηση. Η συμμεταφορά αναφέρεται στην κίνηση διαλυμένων μορίων ή πολύ λεπτών αιωρημένων σωματιδίων με την ταχύτητα του ρεύματος σε όποια από τις τρεις διευθύνσεις (κατά μήκος, εγκάρσια και κατακόρυφα). Η διασπορά αναφέρεται στο μηχανισμό ανάμιξης των ουσιών στην υδατική στήλη και μπορεί να λάβει χώρα σε τρεις διαστάσεις (Shnoor, 2003).

Η προσρόφηση θα μοντελοποιηθεί με τη βοήθεια του συντελεστή κατανομής  $K_d$ , ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες ως μια αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης.

Η σημαντική δράση των μηχανισμών του ζιζανιοκτόνου κατά τη μεταφορά του στο έδαφος παρουσιάζεται στην εφαρμογή που ακολουθεί. Το μοντέλο βασίζεται στην εξίσωση που ακολουθεί:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \frac{\rho_s(1-n)}{n} - kC$$

Η εξίσωση αυτή προκύπτει από την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας σε μια διάσταση (x-άξονας)

Όπου C: η συγκέντρωση στο διάλυμα που εφαρμόζεται (application rate) [ML<sup>-3</sup>]

S: η ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που έχει ροφηθεί πάνω στο πορώδες μέσο [MM<sup>-1</sup>]

$$S = K_d C$$

K<sub>d</sub>: ο γραμμικός συντελεστής κατανομής [L<sup>3</sup>M<sup>-1</sup>]

ρ<sub>s</sub>: η πυκνότητα των στερεών σωματιδίων [ML<sup>-3</sup>]

n: το ενεργό πορώδες [αδιάστατο]

k: ο συντελεστής μεταφοράς-μείωσης της μάζας 1<sup>ης</sup> τάξης (first order mass transfer loss coefficient) [T<sup>-1</sup>]

D<sub>x</sub>: ο συντελεστής διασποράς στο x-άξονα [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>]

$$D_x = \alpha U_x$$

U<sub>x</sub>: η ταχύτητα του νερού [LT<sup>-1</sup>]

α: σταθερά υδροδυναμικής διασποράς [L]

$$\alpha = 0,0175L^{1,46}$$

L: το μήκος της διαδρομής που ακολουθεί το νερό

Εισάγοντας τις οριακές συνθήκες:

$$C(0,t) = C_o, \text{ για } t > 0$$

$$C(x,0) = 0, \text{ για } x \geq 0,$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \text{ για } x = \infty$$

προκύπτει η παρακάτω αναλυτική λύση:

$$C = \frac{C_o}{2} \exp \frac{(U_x - V)X}{2D_x} \operatorname{erfc} \left[ \frac{RX - Vt}{2\sqrt{D_x R t}} \right] + \frac{C_o}{2} \exp \frac{(U_x + V)X}{2D_x} \operatorname{erfc} \left[ \frac{RX + Vt}{2\sqrt{D_x R t}} \right]$$

όπου C<sub>o</sub>: η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου που εφαρμόζεται (application rate) [ML<sup>-3</sup>]

R: συντελεστής επιβράδυνσης [αδιάστατο μέγεθος]

$$R = 1 + \frac{K_d \rho_s (1 - n)}{n}$$

και

$$V = u_x (1 + 4kD_x / u_x^2)^{1/2}$$

## 6.2 Μεθοδολογία

Όπως προαναφέραμε, γίνεται μια προσπάθεια για τη μοντελοποίηση των μηχανισμών που επηρεάζουν την κίνηση και τις αντιδράσεις του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Για το σκοπό αυτό, η αναλυτική εξίσωση που περιγράφεται παραπάνω αναπτύχθηκε σε ένα φύλλο εργασίας στο Excel.

Τα δεδομένα που χρειάζεται να εισαχθούν στο μοντέλο είναι τα εξής:

- η αρχική συγκέντρωση ( $C_o$ ),
- το ενεργό πορώδες ( $n$ ),
- η πυκνότητα των στερεών της στήλης ( $\rho_s$ ),
- η ταχύτητα του νερού ( $U_x$ ),
- ο γραμμικός συντελεστής κατανομής ( $K_d$ ),
- η σταθερά υδροδυναμικής διασποράς ( $\alpha$ ),
- το μήκος διαδρομής που ακολουθεί το διάλυμα (ύψος της στήλης,  $X$ ),
- ο συντελεστής μεταφοράς-μείωσης της μάζας 1<sup>ης</sup> τάξης ( $K$ ) και
- ο χρόνος, ( $t$ ).

Αφού έχουν εισαχθεί τα δεδομένα εισόδου με τις κατάλληλες μονάδες, υπολογίζονται τα εξής μεγέθη:  $R$ ,  $D_x$  και  $V$ .

Υπενθυμίζεται ότι:

$$R = 1 + \frac{K_d \rho_s (1 - n)}{n}, \quad V = u_x (1 + 4K_d / u_x^2)^{1/2} \quad \text{και} \quad D_x = \alpha U_x$$

Η εξίσωση στο Excel έχει ως εξής:

Η αναλυτική λύση είναι :

$$C = \frac{C_o}{2} \exp \frac{(U_x - V)X}{2D_x} \operatorname{erfc} \left[ \frac{RX - Vt}{2\sqrt{D_x R t}} \right] + \frac{C_o}{2} \exp \frac{(U_x + V)X}{2D_x} \operatorname{erfc} \left[ \frac{RX + Vt}{2\sqrt{D_x R t}} \right]$$

Σημείωση : Το σκεπτικό είναι να υπολογισθεί ο όρος  $C/C_o$  και όχι η  $C$  .

Αρχικά ορίζονται και υπολογίζονται τα εξής:

$$\text{➤ } A1 = \frac{(U_x - V)X}{2D_x} \text{ και } 0,5\exp(A1)$$

$$\text{➤ } A2 = \frac{(U_x + V)X}{2D_x} \text{ και } 0,5\exp(A2)$$

Ο χρόνος μετατρέπεται σε sec και υπολογίζονται τα εξής:

$$\text{➤ } B1 = \left[ \frac{RX - Vt}{2\sqrt{D_x Rt}} \right] \text{ και } \operatorname{erfc}(B1)$$

$$\text{➤ } B2 = \left[ \frac{RX + Vt}{2\sqrt{D_x Rt}} \right] \text{ και } \operatorname{erfc}(B2)$$

### 1<sup>ο</sup> βήμα

Εάν θεωρήσουμε ότι ο δεύτερος όρος του αθροίσματος στο 2<sup>ο</sup> μέρος της αναλυτικής λύσης είναι μηδέν, τότε υπολογίζεται ο όρος  $C1/Co = \operatorname{erfc}(B1) \cdot 0,5\exp(A1)$ .

### 2<sup>ο</sup> βήμα

Εάν θεωρήσουμε ότι ο πρώτος όρος του αθροίσματος στο 2<sup>ο</sup> μέρος της αναλυτικής λύσης είναι μηδέν, τότε υπολογίζεται ο όρος  $C2/Co = \operatorname{erfc}(B2) \cdot 0,5\exp(A2)$ .

### 3<sup>ο</sup> βήμα

Με άθροιση των  $C1/Co$  &  $C2/Co$  προκύπτει ο όρος  $C/Co$ .

Σημείωση : Θεωρούμε ότι ο συντελεστής μεταφοράς-μείωσης της μάζας 1<sup>ης</sup> τάξης K ισούται με το μηδέν.

Τα μεγέθη που εισάγουμε στο μοντέλο έχουν τις εξής τιμές:

Παράμετρος	Τιμή
$n$	0,32
$\rho_s$	1,16 kg/L
$U_x$	$1.66E^{-5}$ m/s
$\alpha$	0.032 m
$X$	1.5 m
$C_0$	$6.86 E^{-5}$ M
$K_d$	200 L/kg

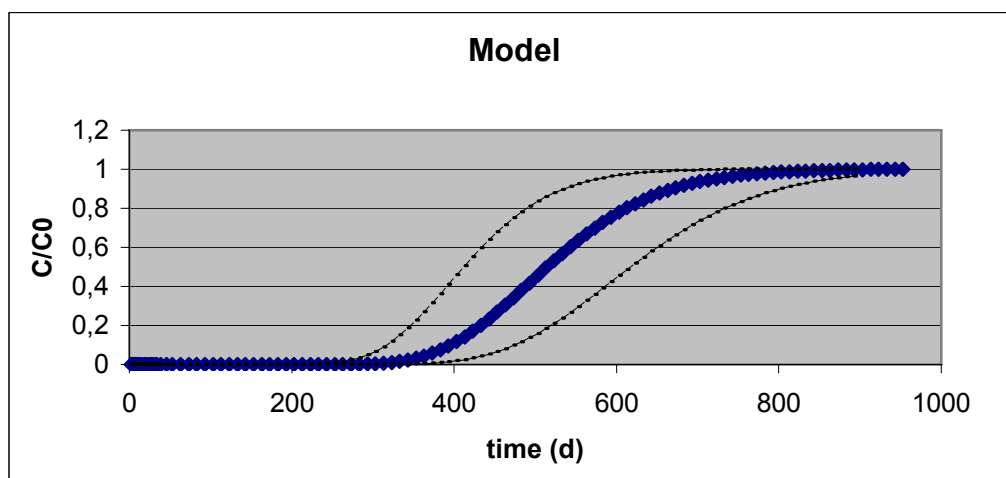
Πίνακας 6.1 : Δεδομένα Εισόδου

- ✓ Τα μεγέθη πορώδες  $n$  και πυκνότητα  $\rho_s$  καθώς και ο συντελεστής  $K_d$  προκύπτουν από τα αποτελέσματα των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν.
- ✓ Η μοντελοποίηση γίνεται για βάθος εδάφους  $X=1,5$  m.  
Άρα η παράμετρος  $\alpha$  είναι  $0,0175L^{1,46} = 0,0175 \cdot 1,5^{1,46} = 0,032m$ .
- ✓ Για ταχύτητα θεωρήσαμε μια τυπική ταχύτητα  $U_x=0.001$  m/min =>  
 $U_x= 1.66E^{-5}$  m/s
- ✓ Ως αρχική συγκέντρωση  $C_0$  εισάγουμε την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που εφαρμόζεται (application rate), η οποία υπολογίστηκε από την ποσότητα εφαρμογής  $500 \text{ cm}^3$  / στρέμμα και την ποσότητα δραστικής ουσίας  $5,8 \text{ kg/m}^2$ .  
 $C_0= 1160 \text{ ppb} = 6.86 E^{-5} \text{ M}$   
Το μοντέλο βασίζεται σε σταθερές συνθήκες εφαρμογής του  $C_0$ .

## 6.3 Αποτελέσματα

Η ανάπτυξη του μοντέλου πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά έτσι ώστε να εξαγάγουμε κάποια πρώτα συμπεράσματα όσον αφορά την κινητικότητα του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος και τον κίνδυνο ρύπανσης των υδατικών πόρων.

Σύμφωνα με τις τιμές που εισήχθησαν στο μοντέλο προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα, όπως παρουσιάζονται στην γραφική παράσταση 6.1.



Γράφημα 6.1 : Ανάπτυξη μοντέλου

Παρατηρούμε ότι μετά από 293 μέρες, το ζιζανιοκτόνο θα εισέλθει στον υπόγειο υδροφορέα (breakthrough). Το αποτέλεσμα αυτό ισχύει για συνθήκες συνεχούς ροή, δηλαδή στην πραγματικότητα ο χρόνος αυτός είναι ακόμα μεγαλύτερος. Συμπερασματικά, το glyphosate είναι ισχυρά προσδεδμένο στο έδαφος. Εξαιτίας όμως των μεγάλων ποσοτήτων που εφαρμόζονται συνήθως και της μεγάλης διαλυτότητας της ουσίας υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης των υδατικών πόρων και ιδιαίτερα των υπογείων νερών.

Επίσης, επιλέγουμε να αυξομειώσουμε το συντελεστή  $K_d$  κατά 20% έτσι ώστε να μελετήσουμε την ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου, όπως παρουσιάζεται στο Γράφημα 6.1. Από την ανάλυση ευαισθησίας για συντελεστή  $K_d$  ίσο με 160 L/kg έχουμε breakthrough σε 233 μέρες, ενώ για  $K_d$  ίσο με 240 L/kg έχουμε breakthrough σε 233 μέρες. Παρατηρούμε επίσης ότι ο χρόνος κατά τον οποίο ισχύει  $C/C_0 = 0.5$ , δηλαδή  $t_{50\%}$ , είναι 515 μέρες για  $K_d=200$  L/kg, 413 μέρες για  $K_d=160$  L/kg και 620 μέρες για  $K_d=200$  L/kg.

## Κεφάλαιο 7

### Συμπεράσματα-Προτάσεις

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, όπως περιγράφηκαν στα προηγούμενα Κεφάλαια είναι συνοπτικά τα εξής :

- Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της εκρόφησης, στα δείγματα που αναλύθηκαν εντοπίστηκαν σχετικά μεγάλες ποσότητες glyphosate έως και 140 mg/g.
- Όσον αφορά τη διεργασία της εκρόφησης του glyphosate επιβεβαιώνεται ότι η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα σε μεγάλο ποσοστό και οι συνθήκες ισορροπίας επιτυγχάνονται σε λίγες ώρες, στις έξι ή και λιγότερο πρώτες ώρες,
- Η χρήση του διαλύτη του KOH σε σχέση με το NaNO<sub>3</sub> δείχνει ότι λαμβάνει χώρα μεγαλύτερη εκρόφηση, καθώς το KOH αποτελεί μια ισχυρή βάση που αυξάνει κατά πολύ το pH και με την αύξηση του pH αυξάνει και η εκρόφηση του glyphosate.
- Από τον υπολογισμό του συντελεστή  $K_d$  μπορούμε να κάνουμε αποτίμηση της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα ο συντελεστής κατανομής ανάμεσα στη στερεή και υγρή φάση του εδάφους είναι περίπου 200 L/kg, γεγονός που υποδεικνύει ότι το glyphosate είναι ισχυρά προσδεμένο στο έδαφος.
- Σύμφωνα με τα δείγματα νερού που πάρθηκαν από την ευρύτερη περιοχή της λεκάνης απορροής του ποταμού Κοιλιάρη δεν

μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα όσον αφορά την συγκέντρωση του glyphosate, υπάρχουν όμως ενδείξεις ότι το glyphosate έχει φτάσει στο υπόγειο νερό.

- Με την ανάπτυξη του μοντέλου παρατηρούμε ότι σε συνθήκες συνεχούς ροής το Roundup θα εισέλθει στον υπόγειο υδροφορέα σε 293 ημέρες (breakthrough).

Σύμφωνα με όλα όσα αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, αυτό που θα πρέπει εν κατακλείδι να μας προβληματίσει είναι το κατά πόσο η κινητικότητα του ζιζανιοκτόνου Roundup που μελετήσαμε, όπως παρουσιάζεται από τη διεργασία της εκρόφησης, επηρεάζει τους αγρότες και εργάτες που εκτίθενται κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, της δημιουργίας και της τυποποίησης του glyphosate, αλλά και την υδρόβια ζωή των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων της περιοχής.

Για την υγεία και ασφάλεια των εργαζομένων και των αγροτών που έρχονται κυρίως σε επαφή με τα διάφορα σκευάσματα είναι απαραίτητη η λήψη κατάλληλων μέτρων καθώς και η κατάρτιση και ενημέρωση τους για τις επιπτώσεις των ζιζανιοκτόνων και γενικότερα των φυτοφαρμάκων στην υγεία τους.

Όπως προκύπτει από έρευνα του Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με το Ερευνητικό Κέντρο ΓΑΙΑ του Μουσείου Γουλανδρή Φυσικής Ιστορίας και το Φαρμακευτικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών για τις επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην υγεία των καλλιεργητών, κατά τη διάρκεια της έρευνας κανένας γεωργός δεν φορούσε προστατευτική στολή, μάσκα ή γάντια ούτε κατά τη διάρκεια των ραντισμάτων ούτε κατά τη διάρκεια της συγκομιδής. Μάλιστα, πολλοί δήλωσαν ότι ούτε κατά την ώρα που αναμειγνύουν τα φυτοφάρμακα στο μηχανήμα δεν φορούν γάντια ή μάσκα. Τα ρούχα που φορούσαν ήταν συνήθως κοντομάνικα πουκάμισα ή μπλούζες, ενώ τα παντελόνια ήταν γυρισμένα προς τα πάνω. Τα ραντίσματα γίνονταν καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας σε μεγάλες θερμοκρασίες ακόμα και με ισχυρούς ανέμους.

Καθίσταται λοιπόν αναγκαία καταρχάς η τήρηση των προδιαγραφών χρήσεως του σκευάσματος του Roundup που αναγράφονται επάνω σε αυτό

(ετικέτα). Επιπρόσθετα, όσοι ερχονται σε επαφή με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα πρέπει να φορούν απαραίτητως μάσκα και γάντια σε όλη τη διαδικασία, από την ανάμιξη των φυτοφαρμάκων στο μηχάνημα έως το σάκιασμα καθώς και ειδική στολή ή μακρυμάνικα πουκάμισα και παντελόνια. Θα πρέπει, επίσης, να φορούν γάντια και μάσκα ακόμα και όταν πλένουν τα ρούχα εργασίας από τις καλλιέργειες, ιδιαίτερα οι γυναίκες καθώς ο οργανισμός τους είναι πιο ευαίσθητος στη δράση των ενδοκρινικών διαταρακτών.

Για την μείωση του κινδύνου ρύπανσης των νερών, του εδάφους και της ατμόσφαιρας καθίσταται αναγκαία η αποφυγή μη απαραίτητης εφαρμογής φυτοπροστατευτικών προϊόντων και η χρησιμοποίηση καλλιεργητικών και βιολογικών πρακτικών που αντικαθιστούν ή συμπληρώνουν τη χρήση τους. Η χρήση των ζιζανιοκτόνων μπορεί να ελαττωθεί με την αντιμετώπιση των ζιζανίων με μηχανικά μέσα, όπου αυτό είναι δυνατό. Η αντιμετώπιση με μηχανικά μέσα περιλαμβάνει κατεργασία του εδάφους με φρέζα ή κοπή των υπέργειων τμημάτων των ζιζανίων με χορτοκοπτικά μηχανήματα. Στο νομό Χανίων σύμφωνα με μελέτες η χρήση των ζιζανιοκτόνων έχει μειωθεί στο ελάχιστο τα τελευταία χρόνια (Σκυλourάκης,2004). Με την ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας είναι δυνατή η παραγωγή ζιζανιοκτόνων φιλικών όσο γίνεται προς το περιβάλλον για την εφαρμογή σε καλλιέργειες όπου είναι αδύνατη η αντιμετώπιση των ζιζανίων με άλλα μέσα. Επιτακτική επίσης είναι η ανάγκη θέσπισης αυστηρών ορίων και η τήρησή τους

Κρίνεται επομένως απαραίτητο να εφαρμοστεί ένα ολοκληρωμένο σχέδιο διαχείρισης φυτοπροστασίας που θα εξασφαλίζει την ορθολογική χρήση των αγροχημικών κατά τρόπο που θα κάνει τη χρήση τους ασφαλή και θα δίνει έμφαση στην προστασία του περιβάλλοντος. Η ολοκληρωμένη διαχείριση της γεωργικής παραγωγής θα προωθεί μια μορφή άσκησης γεωργίας που σέβεται το περιβάλλον, εξασφαλίζει την παραγωγή υγιών καλλιεργειών και υψηλής ποιότητας προϊόντων, προστατεύει την υγεία των παραγωγών από τη χρήση των αγροχημικών, διατηρεί και ενισχύει τη γονιμότητα του εδάφους.

## Παράρτημα Α

### Πειραματικά Δεδομένα

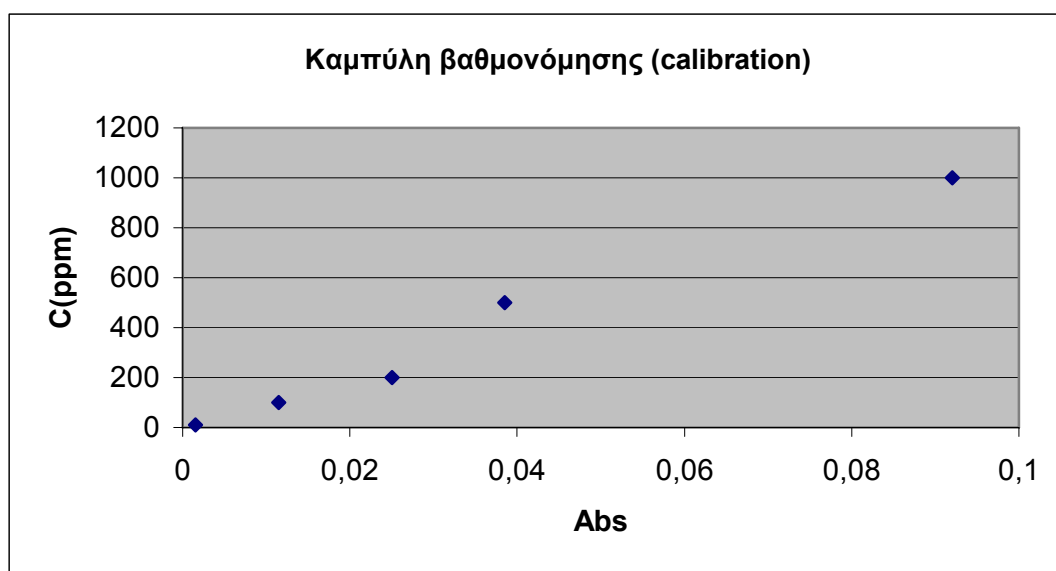
#### ➤ Τίτλοδότηση

ΣV NaOH (μl)	pH-δείγμα Α	pH-δείγμα Β
0	6.86	5.93
100	9.1	9.22
200	9.31	9.48
400	9.63	9.84
800	10.03	10.19
1400	10.33	10.44
2400	10.69	10.6
3400	10.96	10.86
4400	10.97	10.99
6400	11.22	11.15
7400	11.22	11.07
9400	11.23	11.16
11100	11.42	11.4
11400	11.43	11.45
12000	11.5	11.52

- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Roundup με εκχύλιση (extraction)

Καμπύλη βαθμονόμησης με KOH

<b>C (ppm) glyphosate</b>	<b>Απορρόφηση (Abs) στο UV (<math>\lambda=260\text{nm}</math>)</b>
10	0,0015
100	0,0115
200	0,025
500	0,0385
1000	0,092



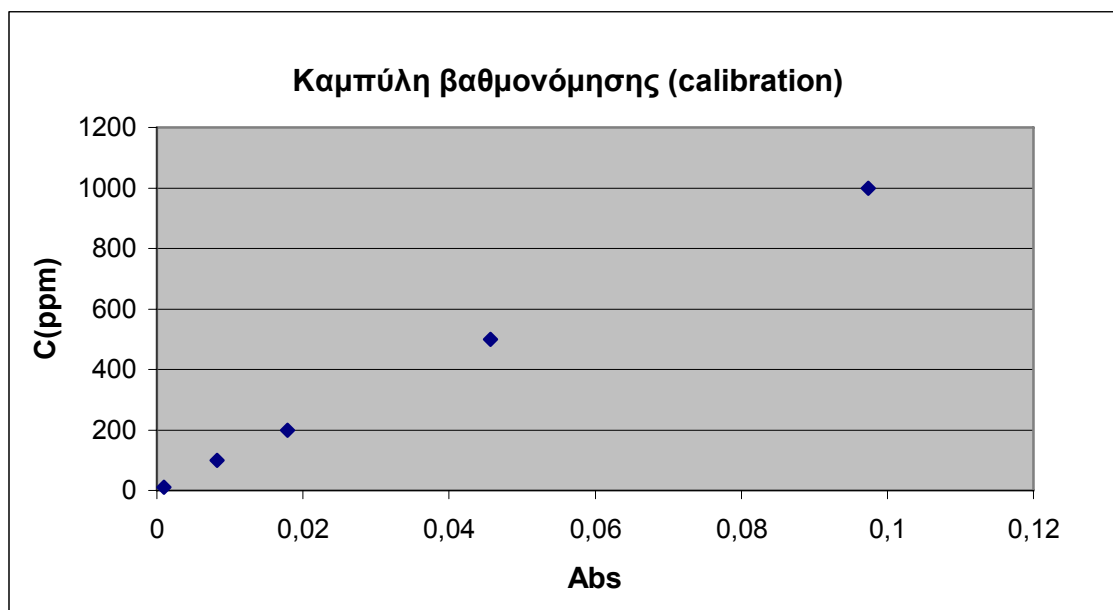
Υπολογισμός συγκεντρώσεων

Δείγμα	Abs	C(ppm)	average	C(mg/g)	stdev
S1a	0,6029	6749,55	7141,57	107.12	7.56
S1b	0,6221	6965,01			
S1c	0,6885	7710,16			
S2a	0,7848	8790,83	8838,71	132.58	0.72
S2b	0,7933	8886,22			
S2c	0,7891	8839,09			
S3a	0,8892	9962,41	9333,98	140.01	8.28
S3b	0,8135	9112,91			
S3c	0,7969	8926,62			
S4a	0,7805	8742,58	8503,92	127.56	6.90
S4b	0,7852	8795,32			
S4c	0,712	7973,87			

➤ Κινητικό Πείραμα Εκρόφησης (Leaching) Τύπου Batch

Καμπύλη βαθμονόμησης με NaNO<sub>3</sub>

C (ppm)	Απορρόφηση (Abs) στο UV (nm)
10	0.001
100	0,0082
200	0,0179
500	0,0457
1000	0,0974



Υπολογισμός συγκεντρώσεων δείγματος Α με  $\text{NaNO}_3$

Χρόνος (h)	Abs (nm)	C (ppm)	pH
0		0	
1	0,0574	600,70	6,35
2	0,0775	806,08	
4	0,0654	682,44	
6	0,0958	993,07	
8	0,0673	701,85	
24a	0,0725	754,99	
24b	0,073	760,10	
32	0,0817	848,99	7,55
48	0,1099	1137,14	7,38
56	0,049	514,86	7,96
72	0,0878	911,32	7,49
80	0,0754	784,62	7,67

Υπολογισμός συγκεντρώσεων δείγματος Β με  $\text{NaNO}_3$

Χρόνος (h)	Abs (nm)	C(ppm)	pH
0			
1	0,0542	568,00	5,57
2	0,0377	399,40	
4	0,0356	377,94	
6	0,0442	465,82	
8	0,04	422,90	
24a	0,0265	284,96	
24b	0,027	290,07	
32	0,0593	620,11	6,7
48	0,0414	437,21	6,39
56	0,0404	426,99	6,58
72	0,0493	517,93	7,02
80	0,042	443,34	6,64

Σημείωση: όπου  $A \rightarrow S1$  και  $B \rightarrow S3$

Υπολογισμός συγκεντρώσεων δείγματος Α με  $\text{KOH}$

Χρόνος (h)	Abs (nm)	C(ppm)	pH
0			
1	0,1554	1727,71	12,43
2	0,1262	1400,02	12,51
4	0,2227	2482,95	12,5
6	0,4086	4569,12	12,51
8	0,519	5808,03	12,46
24a	0,323	3608,51	12,52
24b	0,4983	5575,73	12,53
32	0,5547	6208,65	12,58
48	0,924	10352,94	12,65
56	0,6979	7815,64	12,5
72	0,5956	6667,63	12,47
80	1,0684	11973,39	12,47

Υπολογισμός συγκεντρώσεων δείγματος Β με ΚΟΗ

Χρόνος (h)	Abs (nm)	C(ppm)	pH
0			
1	0,2305	2570,48	12,44
2	0,1917	2135,07	12,51
4	0,6135	6868,51	12,51
6	0,5447	6096,43	12,51
8	0,9045	10134,11	12,5
24a	0,1898	2113,74	12,54
24b	0,612	6851,67	12,54
32	0,4652	5204,28	12,6
48	1,1409	12786,99	12,65
56	0,859	9623,51	12,52
72	0,7672	8593,33	12,45
80	1,1324	12691,60	12,49

➤ Πείραμα Ισορροπίας (Equilibrium) Εκρόφησης

Υπολογισμός συγκεντρώσεων δείγματος Α

V added (μl)	pH	Abs	C(ppm)	averageC	C (mg/g)	stdev	average pH
0a	6,68	0,032	341,16	324,81	6,50	0,31	6,72
0b	6,79	0,029	310,50				
0c	6,69	0,0302	322,77				
1a	9,52	0,035	371,81	383,39	7,67	0,51	9,61
1b	9,69	0,0344	365,68				
1c	9,61	0,039	412,68				
8a	10,47	0,0394	416,77	413,02	8,26	0,26	10,54
8b	10,58	0,0401	423,92				
8c	10,58	0,0376	398,38				
24a	11,09	0,0686	715,14	652,13	13,04	1,71	11,07
24b	11,09	0,0658	686,53				
24c	11,04	0,0529	554,71				

44a	11,24	0,093	964,46	1035,98	20,72	1,80	11,20
44b	11,18	0,1099	1137,14				
44c	11,18	0,0971	1006,35				
112a	11,54	0,127	1311,87	1350,36	27,01	1,51	11,58
112b	11,56	0,1393	1437,55				
112c	11,65	0,126	1301,65				

Υπολογισμός συγκεντρώσεων δείγματος Α

V added (μl)	pH	Abs	C(ppm)	averageC	C (mg/g)	stdev	average pH
0a	6,05	0,0402	424,95	373,86	7,48	0,89	5,85
0b	5,55	0,0331	352,40				
0c	5,96	0,0323	344,22				
1a	8,8	0,0326	347,29	371,47	7,43	0,45	8,98
1b	9,14	0,0353	374,88				
1c	9	0,037	392,25				
8a	10,31	0,0612	639,52	777,81	15,56	2,57	10,29
8b	10,32	0,077	800,97				
8c	10,23	0,086	892,93				
24a	10,9	0,1069	1106,49	1102,74	22,05	1,44	10,89
24b	10,87	0,1134	1172,90				
24c	10,9	0,0993	1028,83				
44a	11,23	0,1053	1090,14	1286,32	25,73	3,45	11,20
44b	11,15	0,1369	1413,03				
44c	11,21	0,1313	1355,81				
112a	11,55	0,1985	2042,46	2013,16	40,26	4,93	11,57
112b	11,56	0,1702	1753,29				
112c	11,59	0,2182	2243,75				

➤ Δειγματοληψία νερού

Δείγμα	Απορρόφηση στο UV (nm)
Σ1	0
Σ2	0
Σ3	0,0038
Π1	0,0160
Π2	0,0081
Π3	0,0150
Γ1	0,0024

➤ Υπολογισμός συντελεστή, Kd

Για το δείγμα Α

pH	C (ppm)	Ctotal(mg/g)	Kd(L/g)
6,7	324,81	107,12	0,33
9,6	383,39		0,28
10,5	413,02		0,26
11,1	652,13		0,16
11,2	1035,98		0,10
11,6	1350,36		0,08

Για το δείγμα Β

pH	C (ppm)	Ctotal(mg/g)	Kd(L/g)
5,9	373,86	140,01	0,37
9,0	371,47		0,38
10,3	777,81		0,18
10,9	1102,74		0,13
11,2	1286,32		0,11
11,6	2013,16		0,07

## Παράρτημα Β

### Αποτελέσματα Μοντέλου

263	22723200	2,35	0,00	0,000	7,28	0,00	0,00	0,000
273	23587200	2,22	0,00	0,000	7,23	0,00	0,00	0,000
283	24451200	2,09	0,00	0,000	7,19	0,00	0,00	0,000
293	25315200	1,96	0,01	0,003	7,16	0,00	0,00	0,003
303	26179200	1,84	0,00	0,000	7,14	0,00	0,00	0,000
313	27043200	1,73	0,00	0,000	7,13	0,00	0,00	0,000
323	27907200	1,63	0,00	0,000	7,12	0,00	0,00	0,000
333	28771200	1,53	0,00	0,000	7,11	0,00	0,00	0,000
343	29635200	1,44	0,00	0,000	7,10	0,00	0,00	0,000
353	30499200	1,35	0,00	0,000	7,09	0,00	0,00	0,000
363	31363200	1,27	0,00	0,000	7,08	0,00	0,00	0,000
373	32227200	1,19	0,00	0,000	7,07	0,00	0,00	0,000
383	33091200	1,12	0,00	0,000	7,06	0,00	0,00	0,000
393	33955200	1,04	0,00	0,000	7,05	0,00	0,00	0,000
403	34819200	0,97	0,00	0,000	7,04	0,00	0,00	0,000
413	35683200	0,90	0,00	0,000	7,03	0,00	0,00	0,000
423	36547200	0,83	0,00	0,000	7,02	0,00	0,00	0,000
433	37411200	0,76	0,00	0,000	7,01	0,00	0,00	0,000
443	38275200	0,70	0,00	0,000	7,00	0,00	0,00	0,000
453	39139200	0,64	0,00	0,000	6,99	0,00	0,00	0,000
463	40003200	0,58	0,00	0,000	6,98	0,00	0,00	0,000
473	40867200	0,53	0,00	0,000	6,97	0,00	0,00	0,000
483	41731200	0,48	0,00	0,000	6,96	0,00	0,00	0,000
493	42595200	0,43	0,00	0,000	6,95	0,00	0,00	0,000
503	43459200	0,39	0,00	0,000	6,94	0,00	0,00	0,000
513	44323200	0,35	0,00	0,000	6,93	0,00	0,00	0,000
523	45187200	0,31	0,00	0,000	6,92	0,00	0,00	0,000
533	46051200	0,27	0,00	0,000	6,91	0,00	0,00	0,000
543	46915200	0,24	0,00	0,000	6,90	0,00	0,00	0,000
553	47779200	0,21	0,00	0,000	6,89	0,00	0,00	0,000
563	48643200	0,18	0,00	0,000	6,88	0,00	0,00	0,000
573	49507200	0,16	0,00	0,000	6,87	0,00	0,00	0,000
583	50371200	0,14	0,00	0,000	6,86	0,00	0,00	0,000
593	51235200	0,12	0,00	0,000	6,85	0,00	0,00	0,000
603	52099200	0,10	0,00	0,000	6,84	0,00	0,00	0,000
613	52963200	0,09	0,00	0,000	6,83	0,00	0,00	0,000
623	53827200	0,08	0,00	0,000	6,82	0,00	0,00	0,000
633	54691200	0,07	0,00	0,000	6,81	0,00	0,00	0,000
643	55555200	0,06	0,00	0,000	6,80	0,00	0,00	0,000
653	56419200	0,05	0,00	0,000	6,79	0,00	0,00	0,000
663	57283200	0,04	0,00	0,000	6,78	0,00	0,00	0,000
673	58147200	0,04	0,00	0,000	6,77	0,00	0,00	0,000
683	59011200	0,03	0,00	0,000	6,76	0,00	0,00	0,000
693	59875200	0,03	0,00	0,000	6,75	0,00	0,00	0,000
703	60739200	0,02	0,00	0,000	6,74	0,00	0,00	0,000
713	61603200	0,02	0,00	0,000	6,73	0,00	0,00	0,000
723	62467200	0,02	0,00	0,000	6,72	0,00	0,00	0,000
733	63331200	0,01	0,00	0,000	6,71	0,00	0,00	0,000
743	64195200	0,01	0,00	0,000	6,70	0,00	0,00	0,000
753	65059200	0,01	0,00	0,000	6,69	0,00	0,00	0,000
763	65923200	0,01	0,00	0,000	6,68	0,00	0,00	0,000
773	66787200	0,01	0,00	0,000	6,67	0,00	0,00	0,000
783	67651200	0,01	0,00	0,000	6,66	0,00	0,00	0,000
793	68515200	0,01	0,00	0,000	6,65	0,00	0,00	0,000
803	69379200	0,01	0,00	0,000	6,64	0,00	0,00	0,000
813	70243200	0,01	0,00	0,000	6,63	0,00	0,00	0,000
823	71107200	0,01	0,00	0,000	6,62	0,00	0,00	0,000
833	71971200	0,01	0,00	0,000	6,61	0,00	0,00	0,000
843	72835200	0,01	0,00	0,000	6,60	0,00	0,00	0,000
853	73699200	0,01	0,00	0,000	6,59	0,00	0,00	0,000
863	74563200	0,01	0,00	0,000	6,58	0,00	0,00	0,000
873	75427200	0,01	0,00	0,000	6,57	0,00	0,00	0,000
883	76291200	0,01	0,00	0,000	6,56	0,00	0,00	0,000
893	77155200	0,01	0,00	0,000	6,55	0,00	0,00	0,000
903	78019200	0,01	0,00	0,000	6,54	0,00	0,00	0,000
913	78883200	0,01	0,00	0,000	6,53	0,00	0,00	0,000
923	79747200	0,01	0,00	0,000	6,52	0,00	0,00	0,000
933	80611200	0,01	0,00	0,000	6,51	0,00	0,00	0,000
943	81475200	0,01	0,00	0,000	6,50	0,00	0,00	0,000
953	82339200	0,01	0,00	0,000	6,49	0,00	0,00	0,000
963	83203200	0,01	0,00	0,000	6,48	0,00	0,00	0,000
973	84067200	0,01	0,00	0,000	6,47	0,00	0,00	0,000
983	84931200	0,01	0,00	0,000	6,46	0,00	0,00	0,000
993	85795200	0,01	0,00	0,000	6,45	0,00	0,00	0,000
1003	86659200	0,01	0,00	0,000	6,44	0,00	0,00	0,000
1013	87523200	0,01	0,00	0,000	6,43	0,00	0,00	0,000
1023	88387200	0,01	0,00	0,000	6,42	0,00	0,00	0,000
1033	89251200	0,01	0,00	0,000	6,41	0,00	0,00	0,000
1043	90115200	0,01	0,00	0,000	6,40	0,00	0,00	0,000
1053	90979200	0,01	0,00	0,000	6,39	0,00	0,00	0,000
1063	91843200	0,01	0,00	0,000	6,38	0,00	0,00	0,000
1073	92707200	0,01	0,00	0,000	6,37	0,00	0,00	0,000
1083	93571200	0,01	0,00	0,000	6,36	0,00	0,00	0,000
1093	94435200	0,01	0,00	0,000	6,35	0,00	0,00	0,000
1103	95299200	0,01	0,00	0,000	6,34	0,00	0,00	0,000
1113	96163200	0,01	0,00	0,000	6,33	0,00	0,00	0,000
1123	97027200	0,01	0,00	0,000	6,32	0,00	0,00	0,000
1133	97891200	0,01	0,00	0,000	6,31	0,00	0,00	0,000
1143	98755200	0,01	0,00	0,000	6,30	0,00	0,00	0,000
1153	99619200	0,01	0,00	0,000	6,29	0,00	0,00	0,000
1163	100483200	0,01	0,00	0,000	6,28	0,00	0,00	0,000
1173	101347200	0,01	0,00	0,000	6,27	0,00	0,00	0,000
1183	102211200	0,01	0,00	0,000	6,26	0,00	0,00	0,000
1193	103075200	0,01	0,00	0,000	6,25	0,00	0,00	0,000
1203	103939200	0,01	0,00	0,000	6,24	0,00	0,00	0,000
1213	104803200	0,01	0,00	0,000	6,23	0,00	0,00	0,000
1223	105667200	0,01	0,00	0,000	6,22	0,00	0,00	0,000
1233	106531200	0,01	0,00	0,000	6,21	0,00	0,00	0,000
1243	107395200	0,01	0,00	0,000	6,20	0,00	0,00	0,000
1253	108259200	0,01	0,00	0,000	6,19	0,00	0,00	0,000
1263	109123200	0,01	0,00	0,000	6,18	0,00	0,00	0,000
1273	110000000	0,01	0,00	0,000	6,17	0,00	0,00	0,000
1283	110864000	0,01	0,00	0,000	6,16	0,00	0,00	0,000
1293	111728000	0,01	0,00	0,000	6,15	0,00	0,00	0,000
1303	112592000	0,01	0,00	0,000	6,14	0,00	0,00	0,000
1313	113456000	0,01	0,00	0,000	6,13	0,00	0,00	0,000
1323	114320000	0,01	0,00	0,000	6,12	0,00	0,00	0,000
1333	115184000	0,01	0,00	0,000	6,11	0,00	0,00	0,000
1343	116048000	0,01	0,00	0,000	6,10	0,00	0,00	0,000
1353	116912000	0,01	0,00	0,000	6,09	0,00	0,00	0,000
1363	117776000	0,01	0,00	0,000	6,08	0,00	0,00	0,000
1373	118640000	0,01	0,00	0,000	6,07	0,00	0,00	0,000
1383	119504000	0,01	0,00	0,000	6,06	0,00	0,00	0,000
1393	120368000	0,01	0,00	0,000	6,05	0,00	0,00	0,000
1403	121232000	0,01	0,00	0,000	6,04	0,00	0,00	0,000
1413	122096000	0,01	0,00	0,000	6,03	0,00	0,00	0,000
1423	122960000	0,01	0,00	0,000	6,02	0,00	0,00	0,000
1433	123824000	0,01	0,00	0,000	6,01	0,00	0,00	0,000
1443	124688000	0,01	0,00	0,000	6,00	0,00	0,00	0,000
1453	125552000	0,01	0,00	0,000	5,99	0,00	0,00	0,000
1463	126416000	0,01	0,00	0,000	5,98	0,00	0,00	0,000
1473	127280000	0,01	0,00	0,000	5,97	0,00	0,00	0,000
1483	128144000	0,01	0,00	0,000	5,96	0,00	0,00	0,000
1493	129008000	0,01	0,00	0,000	5,95	0,00	0,00	0,000
1503	129872000	0,01	0,00	0,000	5,94	0,00	0,00	0,000
1513	130736000	0,01	0,00	0,000	5,93	0,00	0,00	0,000
1523	131600000	0,01	0,00	0,000	5,92	0,00	0,00	0,000
1533	132464000	0,01	0,00	0,000	5,91	0,00	0,00	0,000
1543	133328000	0,01	0,00	0,000	5,90	0,00	0,00	0,000
1553	134192000	0,01	0,00	0,000	5,89	0,00	0,00	0,000
1563	135056000	0,01	0,00	0,000	5,88	0,00	0,00	0,000
1573	135920000	0,01	0,00	0,000	5			

ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ ROUNDUP ΣΕ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

703	60739200	-1,08	1,87	0,936	6,97	0,00	0,00	0,936
713	61603200	-1,13	1,89	0,945	6,98	0,00	0,00	0,945
723	62467200	-1,18	1,90	0,952	6,99	0,00	0,00	0,952
733	63331200	-1,22	1,92	0,958	6,99	0,00	0,00	0,958
743	64195200	-1,27	1,93	0,964	7,00	0,00	0,00	0,964
753	65059200	-1,32	1,94	0,969	7,01	0,00	0,00	0,969
763	65923200	-1,37	1,95	0,973	7,02	0,00	0,00	0,973
773	66787200	-1,41	1,95	0,977	7,03	0,00	0,00	0,977
783	67651200	-1,46	1,96	0,980	7,04	0,00	0,00	0,980
793	68515200	-1,50	1,97	0,983	7,05	0,00	0,00	0,983
803	69379200	-1,54	1,97	0,986	7,06	0,00	0,00	0,986
813	70243200	-1,59	1,98	0,988	7,07	0,00	0,00	0,987
823	71107200	-1,63	1,98	0,989	7,08	0,00	0,00	0,989
833	71971200	-1,67	1,98	0,991	7,09	0,00	0,00	0,991
843	72835200	-1,72	1,98	0,992	7,10	0,00	0,00	0,992
853	73699200	-1,76	1,99	0,994	7,11	0,00	0,00	0,993
863	74563200	-1,80	1,99	0,995	7,12	0,00	0,00	0,994
873	75427200	-1,84	1,99	0,995	7,13	0,00	0,00	0,995
883	76291200	-1,88	1,99	0,996	7,14	0,00	0,00	0,996
893	77155200	-1,92	1,99	0,997	7,15	0,00	0,00	0,997

## Βιβλιογραφία

- Πολυράκης Ι.,(2003), Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Γεωργίας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά
- Τσιούρης (2001), Θέματα Προστασίας Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Γαρταγάνη
- P.C.Kerney and D.D. Kaufman, “Herbicides: chemistry, degradation and mode of action” (1988)
- Thomas J. Monaco, Steve C. Weller, Floyd M. Ashton, “Weed Science, Principles and Practices, 4<sup>th</sup> Edition” (2002)
- Κιζλάρη Ε., (2004), «Μελέτη Ρύπανσης εδάφους θερμοκηπίων από φυτοφάρμακα» Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά
- Monsanto (2002), “History of Monsanto’s Glyphosate Herbicides”  
<http://www.monsanto.com>
- Schuette J., (1998), Environmental Monitoring & Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento “Environmental Fate of glyphosate”  
<http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/glyphos.pdf>.
- World Health Organisation, (WHO)1994. United Nations Environment Programme, the International Labour Organization. Glyphosate. Environment Health Criteria #159. Geneva. Switzerland  
[www.who.org](http://www.who.org)

- Texas Agricultural Extension Service, “Pesticide properties that affect water quality” , Zerle L. Carpenter, The Texas A&M University System, College Station, Texas
- Miles CJ and Moye HA(1988), Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. J Agric Food Chem, 36(3) : 486-491
- Glass RL (1987) Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals J Agric Food Chem, 35:497-500
- Hensley DL, Beuerman DSN & Carpemter PL (1978) The inactivation of glyphosate by various soils and metal salts. Weed Res, 18 : 287-291
- Sprankle P, Megitt WF, & Penner D (1975) Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. Weed Sci, 23(3) : 229-234
- Barcelo, D. and M.C Hennion, (1997) Trace determination of pesticides and their degradation products in water, Elsevier
- R. A. Leonard, G. W. bailey and R. R. Swank(1976), Transport, detoxification, fate and effects of pesticides in soil and water environments. In: Land Application of Waste materials, pp 48-78. Soil Conservation Society of America
- Monsanto (1972) The photolysis, run-off, and leaching of MON-0573 on or in soil. St. Louis, Missouri, Monsanto Ltd (Unpublished report No. 258).
- Monsanto (1978) Solubility, volatility, adsorption, and partition coefficients, leaching, and aquatic metabolism of MON 0573 and MON 0101. St. Louis, Missouri, Monsanto Ltd (Unpublished report No. MSL-0207).

- Torstensson NT, Lundgren LN, & Stenström J (1989) "Influence of climatic and edaphic factors on persistence of glyphosate and 2,4-D in forest soils", *Ecotoxicol Environ Saf*, 18(2) 230-239.
- Roy DN, Konar SK, Banerjee S, Charles DA, Thompson DG, & Prasad R (1989) Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. *J Agric Food Chem*, 37(2): 437-440.
- Cox Car., (1998), *Journal of Pesticide Reform/fall*, Vol. 18, No3, Herbicide Fact Sheet, Glyphosate (Roundup)
- European Commission (EC), Health & Consumer Protection Directorate E1, Plant Health, Glyphosate, 2002, Directive 91/414/EEC
- Νικολαΐδης Ν. (2005), *Υδατική Χημεία*, Εκδόσεις Ζήτη
- Schoor L.J, (2003), *Περιβαλλοντικά Μοντέλα*, Εκδόσεις Τζιόλα
- Αντωνόπουλος Β., (2001) *Ποιότητα και ρύπανση υπόγειων νερών*, Εκδόσεις Ζήτη
- Glyphosate fact sheet-Pesticide news 64, June 2004
- Smid D & Hiller LK (1981) Phytotoxicity and translocation of glyphosate in the potato (*Solanum tuberosum*) prior to tuber initiation. *Weed Sci*, 29(2): 218-223.
- Lund-Hoie K & Friestad HO (1986) Photodegradation of the herbicide glyphosate in water. *Bull Environ Contam Toxicol*, 36(5): 723-729.
- Liu C-M, McLean PA, Sookdeo CC, & Cannon FC (1991) Degradation of the herbicide glyphosate by members of the family Rhizobiaceae. *Appl Environ Microbiol*, 57: 1799-1804.
- Sundaram A (1990) Effect of a Nalco-Trol II on bioavailability of glyphosate in laboratory trials, *J Environ Sci Health*, B25(3):309-332.

- Rueppel ML, Brightwell BB, Schaefer J, & Marvel JT (1977) Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. J Agric Food Chem, 25(3): 517-528.
- Heimen J. (2002) The glyphosate threat 1,2  
<http://www.rag.org.au/modifiedfoods/roundup1.htm>
- Ιωάννου Δ. (2001), Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Nomura N.S. et al. 1977. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils, Weed Research 17: 113-121.
- Monsanto Europe S.A. , Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας Εμπορικού Σκευάσματος Roundup® , 36 SL
- U.S. EPA (2005) , Ground Water & Drinking Water, Technical Fact Sheet on Glyphosate  
<http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-soc/glyphosa.html>
- Μουρκίδου Ε., (2002) “Πρόγραμμα Ελέγχου Ποιότητας Επιφανειακών Υδάτων στη Μακεδονία-Θράκη”  
[http://www.minagric.gr/greek/data/water\\_mak\\_thrak.pdf](http://www.minagric.gr/greek/data/water_mak_thrak.pdf)
- Γιδαράκος Ε., (2003), Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά
- Ελευθεροτυπία, «Φυτοφάρμακα για τους αγρότες» 17/6/2005  
[www.enet.gr](http://www.enet.gr)
- RRS Environmental Issues  
<http://dragon.zoo.utoronto.ca/~jlm-gmf/T0201D/enviro.html>

- Nomura N.S. et al. 1977. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils. Weed Research 17: 113-121.
- Τσότης 1991, Εδαφομηχανική, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη
- Sparks L. D., (1995), Environmental Soil Chemistry, Academic Press.
- Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Pecsok/ Shields /Cairns/ McWilliam 1980
- Χατζηθεοχάρους Κ.,(2005), Υδρογεωχημική Μελέτη του ποταμού Κοιλιάρη, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά
- Σκυλourάκης Π., (2004), Εισροές στον Αγροτικό Τομέα  
[www.agis-net.gr](http://www.agis-net.gr)
- EEC Drinking Water Directive 778/80, EEC No L229/11-29, Brussels, 1980.  
[www.europa.eu.int](http://www.europa.eu.int)